

Série A, N° 873
N° d'Ordre 1687

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences Physiques

PAR

ÉMILE CARRIÈRE

Professeur Agrégé es-sciences physiques au lycée de Nîmes



1^{re} THÈSE

**Étude des Acides Aldéhydes de la
série succinique**

2^{me} THÈSE

Proposition donnée par la Faculté



1921

Soutenues le 18 JUIL devant la Commission d'Examen

MM. HALLER, *Président.*

PERRIN, }
BLAISE, } *Examineurs*

Série A, N° 873
N° d'Ordre 1687

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences Physiques

PAR

ÉMILE CARRIÈRE

Professeur Agrégé ès-sciences physiques au lycée de Nîmes



1^{re} THÈSE

**Étude des Acides Aldéhydes de la
série succinique**

2^{me} THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 18 JUIL devant la Commission d'Examen

MM. HALLER, *Président.*

PERRIN, }
BLAISE, } *Examineurs*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen MOLLARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire. P. APPELL.

Professeurs honoraires. } P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
BOUTY.

Professeurs } LIPPMANN. Physique.
E. FIGARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
Gaston BONNIER Botanique.
KœNIGS Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER Chimie organique.
JOANNIS Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET Electrotechnique générale.
WALLERANT Minéralogie.
ANDOYER Astronomie.
PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
HAUG Géologie.
H. LE CHATELIER Chimie générale.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale.
CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ Chimie appliquée.
G. URBAIN Chimie minérale.
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathématique.
MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
G. PRUVOT Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
MATRUCHOT Botanique.
ABRAHAM Physique.
CARTAN Mécanique rationnelle.
Cl. GUICHARD Géométrie supérieure.
LEBESQUE Application de l'analyse à la géométrie.
LAPICQUE Physiologie.
GENTIL Géographie physique.
VESSIOT Calcul différentiel et calcul intégral.
COTTON Physique théorique et physique céleste.
DRACH Mathématiques générales.
C. FABRY Physique.
N. Histologie.
N. Zoologie, anatomie, physiologie comparée.

Professeurs adjoints. } LEDUC. Physique.
HEROUARD Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie.
Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.).
LESPIEAU Chimie.
SAGNAC Physique théorique et physique céleste.
PEREZ Zoologie (Evolution des êtres organisés)
RABAUD Biologie générale.
PORTIER Physiologie.
BLAISE Chimie organique.
PÉCHARD Chimie (Enseignement P. C. N.).

Secrétaire Daniel TOMBECK

A MA FEMME
A MES PARENTS
A MES BEAUX-PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE
MONSIEUR E. E. BLAISE

PROFESSEUR HONORAIRE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

PROFESSEUR ADJOINT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Hommage dévoué et profondément reconnaissant.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR HALLER

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage respectueux et reconnaissant.

ÉTUDE DES ACIDES ALDÉHYDES DE LA SÉRIE SUCCINIQUE

INTRODUCTION

On ne connaît qu'un petit nombre de composés en chaîne ouverte, renfermant à la fois les fonctions acide et aldéhyde. Ces quelques composés ont été préparés par différentes méthodes particulières.

DÉCOMPOSITION PAR L'EAU DES OZONIDES

Certains acides aldéhydes ont été obtenus, dans la décomposition des ozonides par l'eau.

L'ozonide du cyclopentène (Harries et Ludwig Tank, *Berichte* t. 41 p. 1706) donne de l'acide aldéhyde glutarique $\text{OCH}(\text{CH}_2)^3\text{CO}\cdot\text{OH}$. Mais il se forme aussi de l'acide glutarique.

L'acide aldéhyde adipique $\text{OCH}(\text{CH}_2)^4\text{CO}\cdot\text{OH}$ se prépare à partir de l'ozonide du cyclohexène (Harries et Hans Von Splawa Neymann *Berichte*, t. 41, p. 3557). Les produits de décomposition de l'ozonide contiennent 13 % d'acide aldéhyde adipique et 44 % d'acide adipique.

L'acide aldéhyde azélaïque $\text{OCH}(\text{CH}_2)^7\text{CO}\cdot\text{OH}$ a été reconnu dans les produits de décomposition par l'eau de l'ozonide de l'acide oléïque $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^2$ (Harries et Carl Thein *Liebig's Annalen*, t. 343 p. 359).

Erdmann, F. Bedford et F. Raspo ont également obtenu ce même acide aldéhyde à partir de l'ozonide de l'acide linoléique. L'acide azelaïque est un autre produit de la décomposition. La décomposition par l'eau des ozonides, ne fournit pas la série complète des acides aldéhydes, mais les seuls termes, pour lesquels les ozonides ont été obtenus. Cette décomposition est complexe et le rendement en acide aldéhyde mauvais.

FORMATION DES ACIDES ALDÉHYDES PAR OXYDATION

1°) *Oxydation des acides à chaînes non saturées par l'acide nitrique fumant.*

Quelques acides aldéhydes ont été formés dans l'oxydation par l'acide nitrique fumant, d'acides à chaînes non saturées.

C'est le cas de l'acide aldéhyde subérique $\text{OCH}(\text{CH}^2)^8 - \text{CO} - \text{OH}$ préparé à partir de l'acide palmitoléique $\text{C}^{16} \text{H}^{28} \text{O}^2$ (Schröder, *Liebig's Annalen*, t. 143, p. 34).

C'est également le cas de l'acide aldéhyde azélaïque $\text{OCH}(\text{CH}^2)^7 - \text{CO} - \text{OH}$ obtenu à partir de l'acide stéarique (Overbeck, *Liebig's Annalen*, t. 140, p. 66).

2°) *Oxydation de l'acétal d'une aldéhyde à chaîne non saturée.*

L'oxydation d'un acétal correspondant à une aldéhyde à chaîne non saturée peut également engendrer un acide aldéhyde. C'est ainsi qu'Harries et Schanwecker (*Berichte*, t. 34, p. 1500) ont formé l'acide aldéhyde méthylapideïque $\text{HO} - \text{CO}(\text{CH}^2)^2 - \text{CH}(\text{CH}^3) - \text{CH}^2 - \text{HCO}$ par oxydation, de l'acétal diméthylque du citronellal au moyen du permanganate de potasse.

3°) *Oxydation d'acide alcool.*

Il se produit de petites quantités de formylisobutyrate d'éthyle dans l'oxydation chromique de l'oxypivalate d'éthyle (Blaise et Marcilly, *Bulletin* (3) t. 31, p. 161).

4°) *Oxydation d'acétal chloré.*

Wohl et Emmerisch (*Berichte*, t. 33 p. 2763) ont traité l'acétal éthylique de l'aldéhyde propionique γ chlorée par la soude caustique étendue ; ils ont oxydé ensuite le produit résultant par le permanganate et ils ont obtenu ainsi l'acide aldéhyde malonique $\text{OCH} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{OH}$. Les acides aldéhydes peuvent donc prendre naissance dans l'oxydation d'un grand nombre de substances, mais l'oxydation conduit généralement à une réaction complexe et ces procédés sont plutôt des modes de formation.

CONDENSATION D'ÉTHERS SELS AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE

La condensation du formiate d'éthyle avec les éthers sels donne des composés oxyméthyléniques et la méthode est susceptible d'une plus grande généralisation que les procédés précédemment indiqués.

En condensant le formiate de méthyle avec l'acétate de méthyle en présence de sodium, Wislicenus et Bindeman (*Liebig's Annalen*, t. 316 p. 39) ont obtenu le dérivé sodé oxyméthylénique de l'acétate de méthyle. Le corps oxyméthylénique constitue la forme tautomère de l'éther méthylique de l'acide aldéhyde malonique, $\text{OCH} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{OH}$.

Le dérivé sodé oxyméthylénique de l'acétate d'éthyle est préparé dans les mêmes conditions à partir de l'acétate d'éthyle (Wislicenus *Berichte*, t. 20, p. 2391) et (Pechmann *Berichte*, t. 25, p. 1047).

Treat, B. Johnson et Georges, A. Menge ont réalisé la synthèse du formylisobutyrate d'éthyle en condensant le formiate d'amyle avec le butyrate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium (*Centralblatt* 1906 (2) 1507).

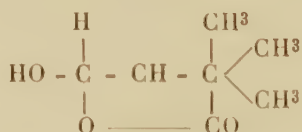
TRAITEMENT PAR LA BARYTE ET LES ALCALIS DE COMPOSÉS CHLORÉS

Pour compléter ce rapide exposé on mentionnera que l'acide aldéhyde malonique a été préparé par chauffage du β chloro acrylate d'éthyle avec la baryte. Il se forme en même temps beaucoup d'acide malonique (Pinner et Bischoff, *Liebig's Annalen*, t. 179, p. 91).

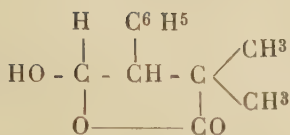
Otto et Von Merz (*Berichte* t. 23, p. 1108) ont obtenu également le dérivé éthylé oxyméthylénique de l'acide aldéhyde malonique par action de la potasse alcoolique sur l'acide α dichloropropionique.

OBTENTION D'ACIDES ALDÉHYDES γ A PARTIR D'ACIDES DIBROMÉS

MM. Blaise et Courtot ont obtenu l'acide aldéhyde $\alpha\alpha$ diméthyl β méthyl succinique en partant de l'acide $\alpha\alpha$ - β triméthyl $\beta\gamma$ dibromobutyrique. Ces auteurs ont reconnu que cet acide aldéhyde existait normalement sous la forme tautomère oxylactonique.



MM. Blaise et Courtot ont également préparé l' $\alpha\alpha$ diméthyl β phényl γ oxybutyrolactone



à partir de l'acide $\alpha\alpha$ diméthyl β phényl $\beta\gamma$ dibromobutyrique. La lactonisation à partir des acides dibromés est réalisée par action de la chaleur et de la quinoléine (Blaise et Courtot, *Bulletin Ste Chim.* t. 35, p. 989).

Objet et plan de l'étude

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, d'étudier une méthode générale de préparation des acides aldéhydes de la série succinique, ainsi que les propriétés de ces corps.

TRAVAUX ANTÉRIEURS

L'étude de ces acides aldéhydes a été sommairement faite et les méthodes de préparation existantes ont l'inconvénient d'être particulières ; certaines fournissent, en outre, de mauvais rendements.

L'acide aldéhyde succinique $\text{HO} - \text{CO} (\text{CH}_2)_2 - \text{HCO}$, a été isolé pour la première fois par Perkin Junior et Sprankling, sous forme d'une huile, en décomposant par l'eau à $180 - 190^\circ$, le produit de condensation de l'acétal bromé et du malonate d'éthyle sodé (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 16).

Wilhelm Frankenstein (*Inaugural Dissertation Konigsberg 1899*) ; Von Ungern Sternberg (*Inaugural Dissertation Konigsberg 1904*) préparèrent ce corps en décomposant l'acide aconique par l'eau. Des homologues de l'acide aldéhyde succinique ne pourraient être obtenus

par cette méthode, les homologues de l'acide aconique n'étant pas connus.

Harries et Alefeld observèrent la formation de l'acide aldéhyde succinique dans la décomposition par l'eau de l'ozonide de l'acide allylacétique (*Berichte*, t. 42, p. 163). Il se produit simultanément de la formaldéhyde, de l'acide formique et de l'acide succinique. Le rendement en acide aldéhyde succinique est seulement de 10 % par rapport à l'ozonide.

Nous mentionnerons et discuterons dans l'exposé de ce travail, les résultats déjà acquis par les divers auteurs dans l'étude de l'acide aldéhyde succinique.

MÉTHODE DE PRÉPARATION DES ACIDES ALDÉHYDES DE LA SÉRIE SUCCINIQUE

La méthode de préparation des acides aldéhydes de la série succinique, adoptée, consiste dans l'obtention préalable des formylsuccinates correspondants, puis dans l'hydrolyse de ces formylsuccinates par l'acide oxalique.

Wislicenus (*Liebig's Annalen*, t. 363, p. 353) a montré que les éthers des acides bibasiques se condensent facilement avec le formiate d'éthyle, pour donner les dérivés formylés correspondants. Wislicenus a également reconnu que la décomposition de ces dérivés formylés par l'eau, conduit aux acides aldéhydes. Comme l'hydrolyse, de ces dérivés formylés par l'eau, en vase clos, présente des difficultés matérielles, nous avons cherché une méthode plus pratique, et nous l'avons trouvée dans l'hydrolyse par l'acide oxalique. L'hydrolyse réalisée au moyen d'acide chlorhydrique concentré, donne une grande quantité de produits de condensation et de goudrons.

L'emploi d'acide chlorydique à 5 % fournit des résultats

meilleurs, mais moins bons, cependant, que ceux obtenus avec l'acide oxalique.

Indépendamment de l'acide aldéhyde succinique, nous avons préparé l'acide aldéhyde éthylsuccinique, dans le but de généraliser la méthode et de rechercher l'influence du radical éthyle sur les propriétés du corps.

DIVISIONS DE L'ÉTUDE

Nous avons divisé l'ensemble de ces recherches en deux parties. La première partie est relative à l'étude des matières premières : formylsuccinate d'éthyle, éthylsuccinate d'éthyle, formyléthylsuccinate d'éthyle. La deuxième a trait à la préparation et à l'étude de l'acide aldéhyde succinique et de l'acide aldéhyde éthylsuccinique.

Par suite de la guerre, survenue au cours de ces recherches, il ne nous a pas été possible de donner à certains chapitres de cette étude, tout le développement désiré.

Ce travail a été exécuté à la Sorbonne sous la direction de Monsieur E.-E. Blaise. Nous devons à notre Savant Maître d'avoir pu réaliser l'œuvre entreprise ; il n'a cessé de nous prodiguer, au cours de ces recherches, les suggestions et les conseils les plus sûrs ainsi que l'appui et les encouragements les plus précieux. Nous lui dédions cette thèse, en hommage de notre sincère attachement et de notre profonde gratitude.

Nous tenons aussi à remercier bien vivement M. le Professeur Haller, Membre de l'Institut, pour la bienveillance qu'il a bien voulu nous témoigner en toutes circonstances.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation et Etude :

- 1° du formylsuccinate d'éthyle.
 - 2° de l'éthylsuccinate d'éthyle.
 - 3° du formyléthylsuccinate d'éthyle.
-

CHAPITRE PREMIER

Formylsuccinate d'éthyle

I. — Préparation. — Equilibre des formes Enolique et Aldéhydique Dérivés du formylsuccinate d'éthyle

Préparation du formylsuccinate d'éthyle par Wislicenus, Böklen et Reuthe. — Le formylsuccinate d'éthyle a été obtenu et étudié par Wislicenus, Böklen et Reuthe (*Liebig's Annalen*, t. 363, p.340 à 370). Ces auteurs condensent le succinate d'éthyle avec le formiate d'éthyle en opérant dans l'éther absolu, en présence de sodium. Pour 100 gr. de succinate d'éthyle ils emploient 60 gr. de formiate d'éthyle, soit un excès de 40 % et 15 gr. de sodium soit un excès de 12 %, la quantité d'éther absolu est de 600 gr. Le rendement en formylsuccinate d'éthyle distillé est de 60 à 70 % à partir du succinate d'éthyle.

Wislicenus, Böklen et Reuthe prétendent que l'emploi de l'éthylate de sodium comme agent de condensation donne un résultat défavorable (*Liebig's Annalen* t. 363, p. 348). Ils ajoutent qu'il est d'ailleurs connu que l'éthy-

late de sodium décompose rapidement le formiate d'éthyle. Cette propriété est vraie à chaud, mais elle n'a plus d'influence dans les conditions où nous opérons. Voici quelles sont ces conditions qui ont permis une transformation complète du succinate d'éthyle en formylsuccinate d'éthyle.

Préparation du formylsuccinate d'éthyle

1^{re}) *Obtention de l'éthylate de sodium privé d'alcool*

L'éthylate de sodium privé d'alcool est préparé par l'artifice suivant : 27 gr. 6 de sodium coupé en petit morceaux (soit 1 atome gramme + 20 %) sont fondus dans une centaine de grammes de toluène bouillant. Quand la fusion est obtenue, le ballon est bouché aussitôt et agité vigoureusement quelques secondes. Le sodium est ainsi divisé en grains minuscules. Le toluène est décanté et la poudre de sodium transvasée à l'aide d'éther absolu du petit ballon où l'on a pratiqué la fusion dans un grand ballon où l'on produira la condensation. La quantité d'éther utilisée est de 400 gr. On introduit ensuite 55 gr. 2 d'alcool absolu (soit 1 molécule gramme + 20 %) par petites portions, en agitant après chaque addition. La réaction est poursuivie pendant vingt quatre heures.

2) *Préparation du formiate d'éthyle à partir de l'acide formique*

L'éthérification est faite en présence de chlorure de calcium desséché. 250 gr. d'alcool absolu sont chauffés avec 250 gr. d'acide formique, en présence de 100 gr. de chlorure de calcium, desséché dans un ballon surmonté d'une très forte colonne. Le ballon est chauffé au bain-marie. Il se forme deux couches : une couche aqueuse

inférieure de chlorure de calcium et une couche supérieure de formiate d'éthyle. Ce produit distille à 53°; il est condensé par un bon réfrigérant et il est recueilli dans un ballon à tubulure latérale pour éviter l'humidité atmosphérique. On en obtient 385 gr., soit un rendement de 95 %. Le formiate d'éthyle est rectifié sur 1 % de carbonate de calcium et 3 % de chlorure de calcium. En produit rectifié, le rendement est de 85 %.

3°) *Obtention du formylsuccinate d'éthyle*

A l'éthylate de sodium, préparé comme il a été dit, on ajoute par petites portions le mélange d'une molécule de succinate d'éthyle, soit 174 gr. et d'une molécule + 20 % de formiate d'éthyle soit 89 gr. Le ballon est refroidi dans l'eau glacée, durant l'addition du mélange. On laisse la réaction se produire pendant deux ou trois jours; il se dépose du formylsuccinate d'éthyle sodé.

La pâte est versée ensuite dans un mélange de 200 gr. d'acide sulfurique à 50 % et de 300 gr. de glace. Il se forme deux couches: une couche aqueuse et une couche éthérée que l'on décante. La couche aqueuse est épuisée à l'éther et eet éther d'épuisement est ajouté à la couche éthérée. Celle-ci, qui renferme le formylsuccinate d'éthyle, est traitée par une vingtaine de centimètres cubes d'une solution saturée de bicarbonate de potasse, pour éliminer l'acide entraîné. La solution éthérée est lavée à l'eau; séchée sur du sulfate de soude, filtrée. L'éther est éliminé complètement dans le vide à 60°.

Le formylsuccinate d'éthyle est obtenu ainsi, avec un rendement à peu près théorique, à partir du succinate d'éthyle; il est entièrement soluble dans une solution de carbonate de potasse à 25 %.

En prenant les proportions théoriques de formiate d'éthyle et d'éthylate de sodium par rapport au succinate

d'éthyle, la quantité de formylsuccinate d'éthyle soluble dans la solution de carbonate de potasse à 25 % n'est que 65 % environ. Un excès de 5 % en formiate d'éthyle et en éthylate de sodium par rapport au succinate d'éthyle, donne une proportion de 80 % de formylsuccinate d'éthyle. Dans ces deux derniers cas, le succinate d'éthyle non transformé en formylsuccinate d'éthyle, se retrouve dans la solution éthérée, après que celle-ci a été épuisée par la solution de carbonate de potasse 25 %. L'épuisement est pratiqué avec 460° de la solution de carbonate de potasse à 25 %. Le formylsuccinate d'éthyle est ensuite séparé de la solution carbonatée par addition de 250 gr. d'acide sulfurique à 50 % et de 300 gr. de glace. La suite des opérations pour l'isolement du formylsuccinate d'éthyle est la même que celle indiquée plus haut.

Le formylsuccinate d'éthyle donne avec le réactif de Schiff une coloration bleu céleste caractéristique.

ESSAI DE PRÉPARATION DU DIFORMYLSUCCINATE D'ÉTHYLE

Nous avons cherché à obtenir le diformylsuccinate d'éthyle, en nous plaçant dans les mêmes conditions que celles déjà mentionnées pour la préparation du formylsuccinate d'éthyle, mais en doublant les poids de sodium, d'alcool absolu et de formiate d'éthyle.

On n'isole ainsi que du monoformylsuccinate d'éthyle, comme le prouve la formation du sel de cuivre. Dans ce but, on fait réagir l'acétate de cuivre sur le produit obtenu; on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque pour neutraliser l'acide acétique au fur et à mesure de sa production. Il se précipite un sel de cuivre vert qui, essoré et séché, fond à 133°. C'est le point de fusion indiqué par Wilhelm Wislicenus, Emile Boklen et Félix Reuthe pour le sel de cuivre du monoformylsuccinate d'éthyle.

Distillation du formylsuccinate d'éthyle

Le formylsuccinate d'éthyle ne présente pas de point d'ébullition fixe, mais il distille entre 129° et 148° sous 15 m/m . Anderlini et Bovisi avaient donné $E_b = 125-126^{\circ}$ sous 15 m/m (*Gazetta Chimica Ital.* 22, 439). Wilhelm Wislicenus, Emil Böklen et Reuthe (*Liebig's Annalen* t. 363 p. 348) 137° sous 15 m/m pour le corps obtenu à partir du sel de cuivre, $125-140^{\circ}$ sous $12-15 \text{ m/m}$ pour le corps provenant de la condensation du formiate d'éthyle et du succinate d'éthyle.

Les diverses fractions, qui ont été obtenues, dans cette étude, distillant entre 129° et 148° sous 15 m/m , fournissent de bons résultats analytiques.

Fraction 128° - 135° sous 15 m/m — Substance : $0,1520 \text{ CO}_2$: $0,2957 \text{ H}_2 \text{ O}$: $0,0975$.

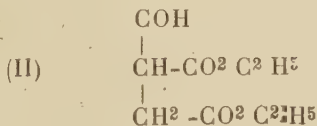
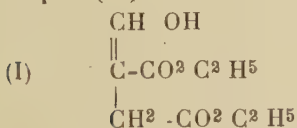
Fraction 142° - 148° sous 15 m/m — Substance : $0,1784 \text{ CO}_2$: $0,3472 \text{ H}_2 \text{ O}$: $0,1121$.

	TROUVÉ		CALCULÉ POUR
Fraction 128° - 135° sous 15	Fraction 142° - 148° sous 15 m/m	$\text{C}^9 \text{H}^{14} \text{O}_5$	
C $\%$	53,1	53,1	53,4
H $\%$	7,2	7,1	7

La distillation, se produisant dans l'intervalle d'une vingtaine de degrés, s'explique par l'existence des 2 formes aldéhydique et énolique.

Etude de l'équilibre, à la température ordinaire des formes énolique et aldéhydique du formylsuccinate d'éthyle

Le formylsuccinate d'éthyle peut, en effet, exister, soit sous la forme énolique (I), soit sous la forme aldéhydique (II).



Quelques résultats qualitatifs généraux, obtenus par application de la méthode colorimétrique au perchlorure de fer ont été publiées par Wislicenus (*Berichte*, t. 32, p. 2839) et par Wislicenus, Böklen et Reuthe (*Liebig's Annalen*, t. 363, p. 341), relativement à ces deux formes. Kurt Meyer a montré que la méthode au perchlorure de fer n'avait pas de sens précis parce qu'elle détermine l'isomérisation.

Méthode analytique pour l'étude de l'équilibre.— C'est pourquoi nous avons fait usage de la méthode au brome de Kurt H. Meyer (*Berichte*, t. 45, p. 2843 à p. 2864 et *Berichte*, t. 47, p. 835) pour étudier l'équilibre des formes énolique et aldéhydique. Le formylsuccinate d'éthyle en quantité pesée est dilué dans 30 cc d'alcool. On refroidit à -7° la solution alcoolique. On ajoute successivement, en une dizaine de secondes, un excès de solution alcoolique de brome environ N/5, préparée au moment de son emploi et refroidie à -7° , puis quelques gouttes de β naphtol à 10 % pour produire la décoloration. On verse quelques cc d'une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium. On chauffe 4 minutes au bain marie et on titre l'iode libéré au moyen d'hyposulfite de sodium. Cet iode correspond au brome fixé par l'énol existant.

Résultats pour le formylsuccinate d'éthyle distillé. — Les diverses fractions, provenant de la distillation du formylsuccinate d'éthyle effectuée depuis plusieurs heures, comme le produit non distillé, renferment 50 % d'énol. Le titrage recommencé à plusieurs semaines d'intervalle a toujours donné le même résultat à 2 ou 3 % près.

Equilibre des deux formes pour le formylsuccinate d'éthyle dissous dans l'alcool. — L'établissement de l'équilibre des formes énolique et aldéhydique pour le formylsuccinate d'éthyle dissous dans l'alcool se fait lentement,

Les résultats relatifs à une solution renfermant 4,643 pour 100 de formylsuccinate d'éthyle sont représentés par la courbe (voir fig. 1), établie en prenant les temps en abscisses et les $[\alpha]_D$ d'énol en ordonnées :

Ajoutons-y les données suivantes :

41 heures	13,4 % d'énol
4 jours	12,4 % d'énol

Pour les diverses expériences, on prenait un même nombre de cc de la solution que l'on titrait à des temps déterminés. Opérant ainsi en volume, au lieu d'opérer en poids, on peut aller plus vite.

La vitesse d'établissement d'équilibre, faible au début, passe par un maximum, pour redevenir très petite au bout

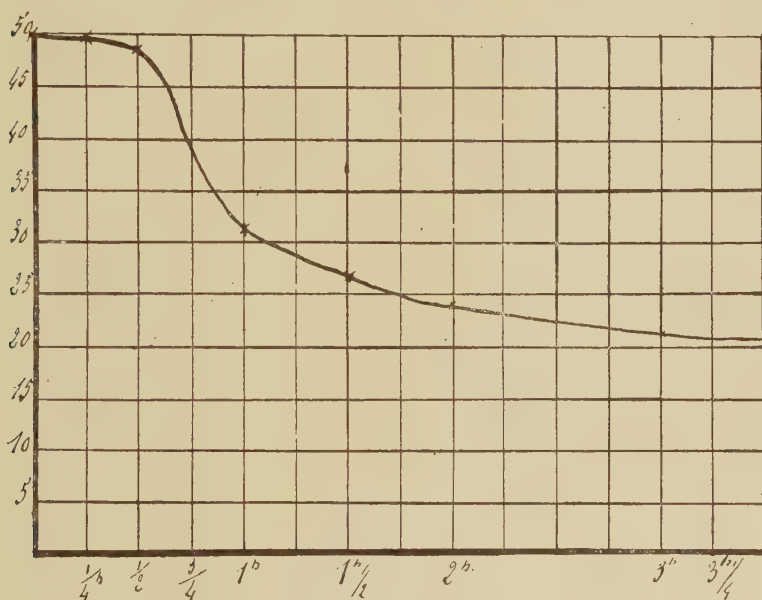


Fig. 1. — Courbe d'établissement d'équilibre du formylsuccinate d'éthyle dans l'alcool absolu

de quelques heures. La teneur en énol, est très fortement diminuée, par suite de la dissolution dans l'alcool, de 50 % elle tombe à 12 %.

Titrage alcalin de l'Enol. — Le titrage alcalin de l'énol au moyen de la potasse alcoolique de titre voisin de 2,5 n'a pas de sens ; il fournit un résultat inexact. On trouve, en effet, que le formylsuccinate d'éthyle, étendu pour le dosage, de deux fois son poids d'alcool absolu, ou la solution alcoolique préparée depuis plusieurs heures, renferment 97 % d'énol. Sous l'influence de la potasse, la rupture de l'équilibre paraît se faire en quelques secondes. La potasse alcoolique dont il est fait usage, est une dissolution de potasse, dans l'alcool à 95°.

Essai de séparation des 2 formes par distillation fractionnée

Le formylsuccinate d'éthyle, présentant ce fait remarquable, qu'il distille dans une vingtaine de degrés, on peut entrevoir à priori, la possibilité de séparer les 2 formes, par distillation fractionnée. C'est pour résoudre cette question, qui n'a pas été posée jusqu'à présent, que nous avons fait l'étude, au point de vue de l'équilibre des diverses fractions du formylsuccinate d'éthyle récemment distillées. Ces fractions, présentent des teneurs différentes en énol, qui varient d'ailleurs, avec le temps. C'est la fraction qui passe la première qui est la plus pauvre en énol, elle n'en renferme que 30 % ; la teneur en énol croît avec la température de distillation et la fraction qui passe la dernière, contient 60 % d'énol.

A titre d'exemple de variation de la teneur en énol avec le temps, les résultats relatifs aux fractions extrêmes 134°-140° sous 19 mm et 145°-150° sous 19 mm sont représentés par les courbes voir fig. 2) établies en prenant les temps en abscisses et les % d'énol en ordonnées.

Pour la fraction 135°-140° sous 19 mm, l'équilibre s'établit par Δ leurs croissantes des pourcentages d'énol ;

pour la fraction 145°-150° sous 19 mm, il s'établit au contraire, par valeurs décroissantes.

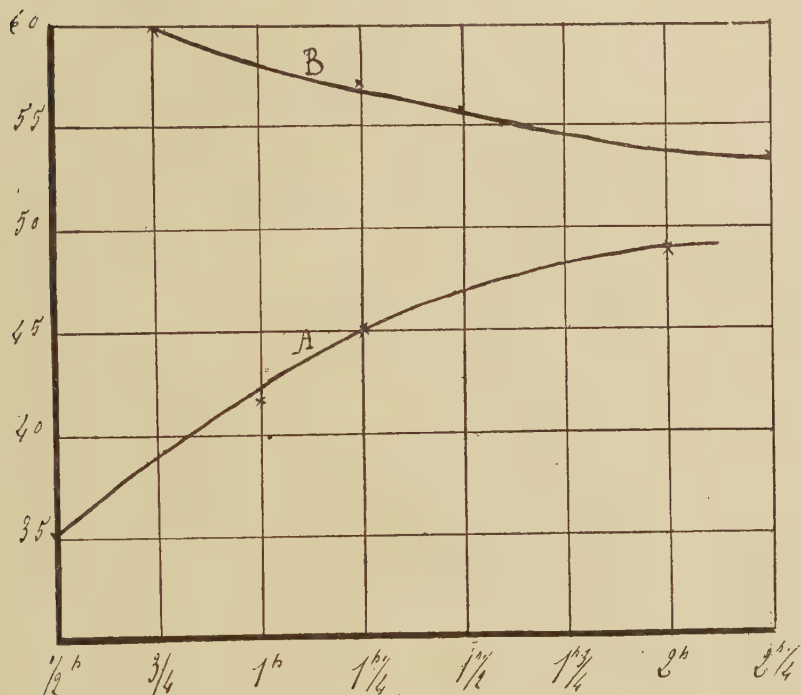


Fig. 2.
 A) Courbe d'établissement d'équilibre du formylsuccinate d'éthyle
 (fraction Eb 19 mm = 135-140°)
 B) Courbe d'établissement d'équilibre du formylsuccinate d'éthyle
 (fraction Eb 19 mm = 145-150°)

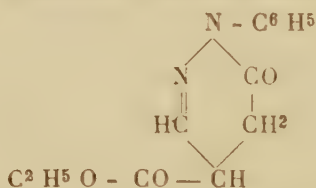
Ces teneurs différentes en énol pour les différentes fractions, expliquent que la distillation se produise dans une vingtaine de degrés.

Au bout de quelques heures, toutes les fractions sont identiques parce que l'équilibre est atteint ; la teneur en énol est alors de 50 %.

A cause de cette grande vitesse d'établissement de l'équilibre, la distillation ne permet pas la séparation des formes aldéhydique et énolique et l'on trouve effectivement que chaque fraction distillée à nouveau donne des fractions analogues à celles précédemment obtenues.

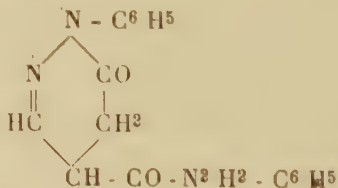
Dérivés du formylsuccinate d'éthyle

Travaux antérieurs. — Wilhelm Wislicenus, Emil Boklen et Félix Reuthe ont préparé un grand nombre de dérivés du formylsuccinate d'éthyle (*Liebig's Annalen*, t. 363, p. 340 à 370). Ce sont : le sel de cuivre de la forme énolique ; le benzoylformylsuccinate d'éthyle et le nitrobenzoylformylsuccinate d'éthyle ; la phényluréthane, l'acide aldéhyde succinique, obtenu par décomposition par l'eau sous pression du formylsuccinate d'éthyle et la phénylhydrazide phénylhydrazone de cet acide aldéhyde ; le phényl 1 pyridazinone 5 carbonate d'éthyle 4 :

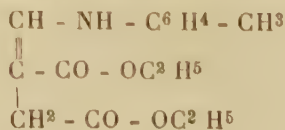


par réaction de la phénylhydrazine à 100°-150° et l'acide correspondant.

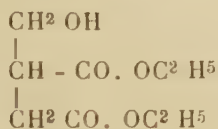
Un autre dérivé de la phénylhydrazine préparé par ces auteurs, est le phénylhydrazide de l'acide phényl 1 pyridazinone 6 carbonique 4.



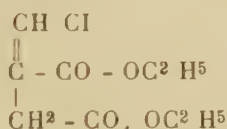
L'action de le paratoluidine sur le formylsuccinate d'éthyle leur a donné le paratoluidino-itaconate d'éthyle :



Ils ont en outre obtenu par réduction du formylsuccinate d'éthyle au moyen de l'aluminium activé, l'italamate d'éthyle :



Ils ont enfin isolé du produit d'action du pentachlorure de phosphore sur le formylsuccinate d'éthyle, le chloritaconate d'éthyle :

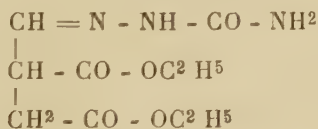


Pour compléter ces connaissances, nous avons préparé deux dérivés nouveaux de la fonction aldéhydique du formylsuccinate d'éthyle : la semicarbazone et la paranitrophénylhydrazone,

DÉRIVÉS NOUVEAUX

Nous avons repris l'action du chlorure de benzoyle et des bases à noyau cyclique sur le formylsuccinate d'éthyle et étudié également l'action de l'hydroxylamine.

Semicarbazone du formylsuccinate d'éthyle

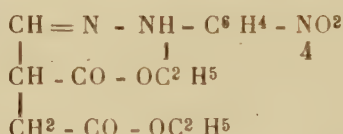


21 gr. de formylsuccinate d'éthyle sont ajoutés à 13 gr. de chlorhydrate de semicarbazide, préalablement dissous dans 40 gr. d'une solution d'acétate de soude. La solution d'acétate de soude employée, est préparée en dissolvant

140 gr. d'acétate de soude cristallisé ($\text{CH}^3 \text{CO}^2 \text{N}_a 3\text{H}^2 \text{O}$) dans 195 gr. d'eau. Le chlorhydrate de semicarbazide est en excès de 10 % par rapport au formylsuccinate d'éthyle. Le mélange est vivement agité. Au bout de quelques heures, la semicarbazone s'est déjà formée en quantité très importante. On abandonne la réaction à elle-même pendant trois jours. On essore la semicarbazone et on la fait cristalliser dans l'alcool. Les cristaux blancs obtenus fondent à 126° .

Analyse : Substance : 0,0866		V = 12^{cc} à 18°	Hcor = 744
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{10} \text{H}^{15} \text{O}^5 \text{N}^3$	
N %	16,5		16,2

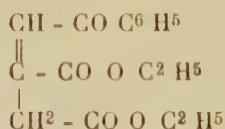
Paranitrophénylhydrazone du formylsuccinate d'éthyle



3 gr. 5 de paranitrophénylhydrazine sont dissous dans 25 gr. d'acide acétique. On ajoute 4 gr. 8 de formylsuccinate d'éthyle et on abandonne le tout 24 heures. On ajoute quelques gouttes d'eau pour favoriser la précipitation qui se produit très abondante. On essore la paranitrophénylhydrazone et on la fait cristalliser dans l'acide acétique. Les cristaux jaunes obtenus fondent à 100°

Analyse : Substance : 0,1266		V = 13^{cc} 4 à 14	Hcor = 749,9
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{15} \text{H}^{19} \text{O}^6 \text{N}^3$	
N %	12,4		12,4

Dérivé benzoylé du formylsuccinate d'éthyle



5 gr. 7 de formylsuccinate d'éthyle distillé sont dissous dans 27 gr. de pyridine. On ajoute 4 gr. de chlorure de benzoyle; il se produit un échauffement et un noircissement. Après deux jours d'abandon, on chauffe les produits de réaction pendant une dizaine de minutes au bain marie. On filtre pour séparer le chlorhydrate de pyridine. On traite ensuite le produit par une solution de carbonate de potasse pour éliminer le chlorure de benzoyle n'ayant pas réagi, ainsi que l'acide benzoïque formé. On épuise ensuite la solution carbonatée à l'éther. La solution éthérée est desséchée sur le sulfate de soude, puis filtrée. L'éther est éliminé et le résidu soumis à la distillation. Le dérivé benzoylé du formylsuccinate d'éthyle passe à 208° - 212° sous 14 ^m m. On le rectifie avant de l'analyser. Wilhem Wislicenus, Félix Reuthe et Emil Böklen dans la communication déjà mentionnée, ont donné comme point d'ébullition 130 - 140° sous 24 ^m/m. Un tel point d'ébullition ne concorde pas avec la constitution du corps. Le liquide provenant de la rectification cristallise rapidement.

On fait cristalliser le corps dans l'alcool et on obtient ainsi de belles aiguilles qui fondent à 58 - 59° .

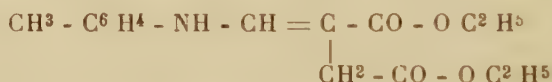
Les auteurs déjà cités donnent comme point de fusion 57 - 58° .

Analyse :		Substance :	0,1414	CO ² :	0,3235	H ² O :	0,0775
		Trouvé		Calculé pour	C ¹⁵ H ¹⁸ O ⁶		
C %		62,4			62,7		
H %		6,1			5,9		

II. — Action des amines à noyau cyclique sur le formylsuccinate d'éthyle

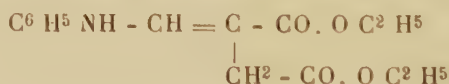
L'action des amines à noyau cyclique sur le formylsuccinate d'éthyle est mise à part dans l'étude des dérivés du formylsuccinate d'éthyle, parce qu'elle conduit à des corps nouveaux, dont la formule de constitution a besoin d'être prouvée. La discussion des formules de constitution possibles, nécessite l'obtention de corps divers ; on est amené ainsi à donner à cette question une importance particulière.

Wislicenus, Emil Böklen et Félix Reuthe, par réaction de la paratoluidine sur le formylsuccinate d'éthyle, ont obtenu le paratoluidino-itaconate d'éthyle :



ainsi qu'il a été déjà mentionné au début du paragraphe sur les dérivés du formylsuccinate d'éthyle.

Nous avons préparé de nouveau le paratoluidino-itaconate d'éthyle et aussi l'anilino-itaconate d'éthyle



ce dernier, en faisant réagir l'aniline sur le formylsuccinate d'éthyle.

Cyclisation de l'anilino-itaconate d'éthyle *Formules de constitution possibles*

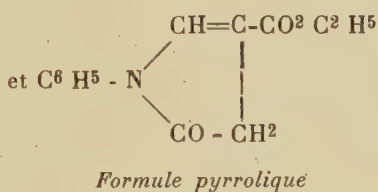
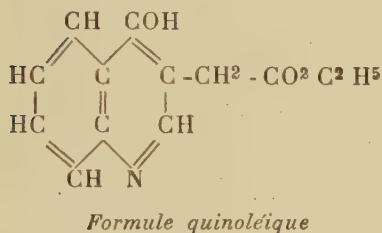
On observe que l'anilino-itaconate d'éthyle et le paratoluidino-itaconate d'éthyle se cyclisent avec perte d'une molécule d'alcool, quand on les saponifie par un peu de

solution de potasse concentrée et qu'on acidifie ensuite les produits résultants par l'acide chlorhydrique.

La saponification est réalisée en tiédissant pendant cinq minutes au bain-marie, le mélange d'anilino-itaconate d'éthyle et de potasse. Il a été reconnu que le chauffage à 200-210° de l'anilino-itaconate d'éthyle, avant de procéder à la saponification n'est point nécessaire pour réaliser la cyclisation.

Les composés hétérocycliques obtenus peuvent être représentés par une formule quinoléïque ou par une formule pyrrolique.

Dans le cas du produit de condensation dérivant de l'anilino-itaconate d'éthyle par perte d'une molécule d'alcool les deux formules sont :



Dans le cas de la formule quinoléïque, on admet que la cyclisation se fait sur le noyau benzénique, en position ortho par rapport au carbone lié à l'azote. C'est la fonction éther, en position β par rapport à la fonction aldéhyde du formylsuccinate d'éthyle, qui intervient dans la cyclisation.

Dans le cas de la formule pyrrolique, on suppose que la cyclisation se fait sur l'atome d'azote. Dans ce cas, c'est la fonction éther en position γ par rapport à la fonction aldéhyde du formylsuccinate d'éthyle, qui intervient dans la cyclisation.

La formule quinoléïque ne peut être choisie parce que les composés obtenus manquent de basicité.

La formule quinoléique ne permet pas non plus d'expliquer la production du produit cyclique que donne, par saponification, le benzylamino-itaconate d'éthyle. La fermeture sur le noyau benzénique se ferait dans ce cas, par la création d'un noyau hétérocyclique à sept atomes, ce qui est absolument invraisemblable.

La formule pyrrolique, d'après laquelle la fermeture se fait sur l'atome d'azote, permet au contraire d'expliquer les résultats précédemment énoncés, notamment la formation du dérivé cyclisé du benzylamino-itaconate d'éthyle. Cette formule est également d'accord avec les observations faites au sujet des produits de décomposition, par saponification alcaline très poussée, du dérivé par cyclisation du paratoluidino-itaconate d'éthyle. Ces produits sont : la paratoluidine, le formiate de soude et le succinate de soude. Dans la décomposition, la rupture du noyau se fait sur l'atome d'azote et sur la double liaison.

On trouve, d'autre part, que le produit résultant de l'action de l'aniline sur l'éther acétylacétique, ne se transforme pas, lorsqu'on le soumet à la saponification dans des conditions identiques à celles où l'anilino-itaconate d'éthyle se cyclisait. Dans ce cas, en effet, la fonction éther sel étant en position β par rapport à la fonction cétone, le noyau pyrrolique ne peut prendre naissance.

Partie expérimentale

ANILINO-ITACONATE D'ÉTHYLE

20 gr. de formylsuccinate d'éthyle sont mis en réaction avec 9 gr. 2 d'aniline ; les pesées sont faites au décigramme près. Le produit formé se solidifie lentement. On laisse la réaction se poursuivre pendant trois semaines, la solidification est presque complète. Le corps est purifié

en le faisant cristalliser dans un mélange de toluène et de ligroïne. On obtient des cristaux grenus, un peu jaunes, fondant à 102°.

Dosage de Carbone et d'Hydrogène :

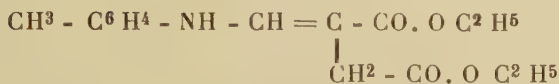
Substance : 0,1301 CO² : 0,3110 H² O : 0,0840

Dosage d'azote :

Substance : 0,2468 V = 10^{cc} 8 à 20° Hcor = 747,1

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁹ O ⁴ N
C	65,2	65,0
H	7,2	6,8
N	5,0	5,0

TOLUIDINO-ITACONATE D'ÉTHYLE

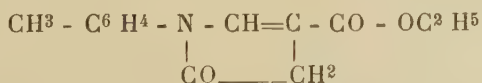


20 gr. de formylsuccinate d'éthyle sont mis en réaction avec 10 gr. 6 de paratoluidine : les pesées sont faites au décigramme près. Au bout de quelques heures, la substance commence à se prendre en masse ; on laisse la réaction se poursuivre pendant une quinzaine de jours. Le toluidino-itaconate d'éthyle est purifié par cristallisation dans un mélange de toluène et de ligroïne. On obtient une poudre cristalline, très légèrement jaune fondant à 113°. Wilhem Wislicenus, Emil Böklen et Félix Reuthe qui ont préparé, les premiers, le toluidino-itaconate d'éthyle donnent comme point de fusion F=115-116°.

Dosage d'azote : Substance : 0,2610 V=10^{cc} 4 à 18 Hcor=749,4

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ²¹ O ⁴ N
N %	4,7	4,7

PARACRÉSYL 1 PYRROLINONE 5 CARBONATE D'ÉTHYLE 3



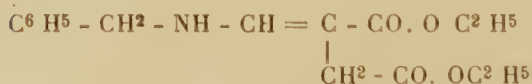
La saponification du toluidino-itaconate d'éthyle est

pratiquée au moyen de la potasse alcoolique dont on prend un excès de 20 %. On tiédit la masse en réaction par chauffage de quatre ou cinq minutes au bain-marie. L'addition consécutive d'acide chlorhydrique produit la précipitation de la pyrrolinone. Elle est un peu visqueuse mais on la purifie par un lavage à l'alcool. Une cristallisation dans l'alcool donne des cristaux jaunes fondant à 123-124°. La saponification ayant été très douce ; on n'a pas l'acide paracrésyl 1 pyrrolinone 5 carbonique 4, mais le paracrésyl 1 pyrrolinone 5 carbonate d'éthyle 3.

La seule fonction éther sel saponifiée est celle qui correspond à la cyclisation en pyrrolinone

<i>Dosage d'azote :</i>		Substance : 0,1551	V=7 à 17°	Hcor=747,4
<i>Dosages de carbone et d'hydrogène :</i>				
	I	Substance : 0,1433	CO ² : 0,2833	H ² O : 0,0641
	II	Substance : 0,1336	CO ² : 0,3339	H ² O : 0,0770
	Trouvé		Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁵ O ³ N	
C %	I	II		
	68,3	68,2		68,5
H	6,3	6,4		6,4
N %		5,9		5,7

BENZYLAMINO-ITACONATE D'ÉTHYLE



A 10 gr. de formylsuccinate d'éthyle, on ajoute 5 gr. 3 de benzylamine. La réaction dégage beaucoup de chaleur, la température atteint 70°. On laisse la réaction se poursuivre pendant un jour. Le produit formé est repris par l'éther. La solution étherée est séchée sur le sulfate de soude, on l'essore et on l'abandonne dans un exsiccateur où l'on fait le vide. Le benzylamino-itaconate d'éthyle se solidifie lentement. On le fait cristalliser dans l'alcool et on obtient ainsi un produit blanc fondant à 54°.

Dosage de carbone et d'hydrogène :

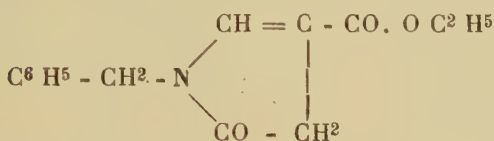
Substance : 0,1129 CO^2 : 0,2824 $\text{H}^2 \text{O}$: 0,0630

Dosage d'azote :

Substance : 0,3452 $V = 14^{\text{cc}}$ à 16° $\text{Hcor} = 745,6$

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{16} \text{H}^{21} \text{O}^4 \text{N}$
C	65,5	65,9
H	7,3	7,2
N	4,7	4,8

BENZYLAMINO 1 PYRROLINONE 5 CARBONATE D'ÉTHYLE 3



Le benzylamino-itaconate d'éthyle est traité par un poids égal de potasse à 50 %. On ajoute quelques cc d'alcool et on tiédist la masse en réaction, par chauffage au bain-marie pendant 4 à 5 minutes. L'addition d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction nettement acide, provoque la séparation du benzylamino 1 pyrrolinone 5 carbonate d'éthyle 3. Le produit est purifié par cristallisation dans l'alcool. On obtient des cristaux jaunes fondant à 95° .

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

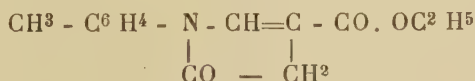
Substance = 0,1129 CO^2 : 0,2824 $\text{H}^2 \text{O}$: 0,0630

Dosage de l'azote :

Substance : 0,4868 $V = 9,8$ à 18 $\text{Hcor} = 742,4$

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{14} \text{H}^{15} \text{O}^3 \text{N}$
C %	68,2	68,5
H %	6,2	6,1
N %	6	5,7

SAPONIFICATION DU PARACBÉSYL 1 PYRROLINONE 5 CARBONATE D'ÉTHYLE 3



On saponifie 5 gr. de paracrésyl 1 pyrrolinone 5 carbonate d'éthyle 3 par 13^{cc} d'une solution de soude à 25 %.

La masse en réaction est chauffée au bain-marie à reflux pendant 12 heures. La solution brunit légèrement et à froid, il se sépare un peu de paratoluidine qu'on enlève par quelques épuisements à l'éther. La paratoluidine, après cristallisation dans la ligroïne, est identifiée avec un échantillon de paratoluidine chimiquement pure. Les deux produits comme leur mélange, ont le même point de fusion $F = 44^{\circ}$.

La solution alcaline est neutralisée exactement, par solution d'acide sulfurique, préalablement titrée. Il se précipite des résines qui sont séparées par filtration. On ajoute au filtrat un peu d'eau et on distille le 1/3 du volume.

L'acidité est titrée, sur une partie du distillat au moyen de soude $\frac{N}{2}$. On dessèche à 115° jusqu'à poids constant, le sel obtenu et de cette donnée, on déduit son poids moléculaire.

$$\begin{array}{l} \text{Nombre de cc de soude } \frac{N}{2} \text{ employés} = 3^{\text{cc}} 4 \\ \text{Poids du sel de soude sec} = 0,1070 \\ \text{Calculé pour } \text{HCO}^2 \text{ N}_a \\ \hline \begin{array}{cc} \text{Trouvé} & \text{Calculé} \\ 69 & 68 \end{array} \end{array}$$

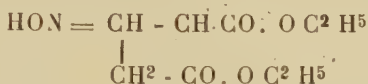
Le formiate de soude est d'ailleurs ultérieurement caractérisé par les réactions qu'il donne avec le nitrate d'argent et le nitrate de mercure.

Le résidu de la distillation, d'où l'on a éliminé l'acide formique, est évaporé ensuite, pour la recherche de l'acide succinique. Les produits secs, provenant de l'évaporation, sont épuisés un grand nombre de fois à l'éther. L'élimination de l'éther abandonne une substance que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Le produit est finalement identifié, par son point de fusion $18,4^{\circ}$, avec un échantillon d'acide succinique chimiquement pur.

III. — Action de l'hydroxylamine sur le formylsuccinate d'éthyle

OXIME DU FORMYLSUCCINATE D'ÉTHYLE

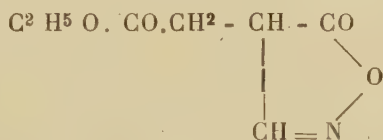
A froid, l'hydroxylamine, en réagissant sur le formylsuccinate d'éthyle donne l'oxime correspondante :



qui est isolée et analysée.

DISTILLATION DU FORMYLSUCCINATE D'ÉTHYLE

On peut s'attendre à ce que l'oxime engendré par chauffage, l'isoxazolone correspondante



La cyclisation prévue ne se produit pas et l'on constate que la distillation de l'oxime est accompagnée d'un boursofflement considérable et d'un dégagement de gaz carbonique.

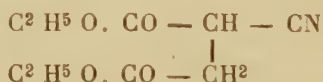
Par distillation fractionnée, on isole deux corps : l'un bouillant à 114-115° sous 18^{m/m} qui est le β cyanopropionate d'éthyle; l'autre bouillant vers 160° qui est l'oxime de l'acide aldéhyde succinique et qui se sépare du distillat sous forme solide.

Les analyses du produit bouillant à 114-115° sous 18^{m/m}, conduisent à admettre que ce corps est le β cyanopropionate d'éthyle. Les dosages de carbone et d'hydrogène,

comme le dosage d'azote concordent, en effet, avec la formule du β cyanopropionate d'éthyle. Il en est, de même, du dosage de l'ethoxy, par la méthode de Zeisel. Le point d'ébullition observé, est bien aussi celui qui correspond au β cyanopropionate d'éthyle.

Le corps est insoluble, à froid, dans les solutions de carbonate de soude et de soude caustique, comme doit l'être le β cyanopropionate d'éthyle. Par contre, la saponification à chaud, par la potasse alcoolique en excès donne du succinate d'éthyle. Cette transformation est caractéristique du β cyanopropionate d'éthyle. Le corps bouillant à 114-115° sous 18 ^{m/m} est identifié comme β cyanopropionate d'éthyle, par les résultats analytiques, par les propriétés physiques, par les propriétés chimiques.

L'explication de la formation de ce composé est la suivante. L'oxime chauffée, se déshydrate, en donnant le cyanosuccinate d'éthyle :



L'eau provenant de la déshydratation, saponifie la fonction éther, en position β par rapport à la fonction nitrile ; et le $\text{CO}^2 - \text{H}$ qui prend naissance perd CO^2 . Il y a formation du cyanopropionate d'éthyle.



La production de gaz carbonique à la distillation est ainsi justifiée.

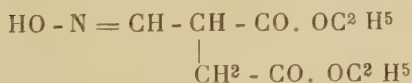
Les dosages de carbone et d'hydrogène, comme celui de l'azote conduisent à admettre, que le produit bouillant vers 160° sous 18 ^{m/m} dans la distillation de l'oxime du formylsuccinate d'éthyle, et se solidifiant par refroidissement, est l'oxime de l'acide aldéhyde succinique. Le corps jouit, en effet, de propriétés acides, mais son point

de fusion 155°, ne concorde pas avec le point de fusion 103° de l'oxime préparée, à partir de l'acide aldéhyde succinique. Nous nous sommes assurés, que cette discordance n'est qu'apparente et tient probablement, soit à l'existence de 2 isomères cis-trans sur la double liaison de l'azote, soit à l'existence d'un premier dérivé de la forme aldéhydique vraie et d'un second dérivé de la forme éno-lique. L'oxime de l'acide aldéhyde succinique, préparée à à froid, fond à 103° mais au bout de trois ans, en reprenant le point de fusion, on observe que la fusion n'est plus nette et qu'elle n'est complète qu'à 140°. De plus un peu de cette oxime, dissoute dans l'alcool, donne par cristallisation, le corps fondant à 154-155°; c'est à-dire à la même température que le corps provenant de l'action de l'hydroxylamine sur le formylsuccinate d'éthyle. On vérifie, que le mélange des 2 corps, fond également à 155°.

L'explication de la formation de cette oxime de l'acide aldéhyde succinique est la même, que celle de la formation du β cyanopropionate d'éthyle, à cette différence près, que l'oxime n'est pas déshydratée et que les 2 fonctions éther sel de l'oxime du formylsuccinate d'éthyle sont saponifiées. Le groupement $\text{CO}^2 - \text{H}$ en position β , par rapport à la fonction oxime perd CO^2 .

Partie expérimentale

OXIME DU FORMYLSUCCINATE D'ÉTHYLE



On dissout 54 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 48 gr. de carbonate de potasse, séparément, dans le minimum d'eau. On mélange les deux solutions avant d'ajouter 120 gr. de formylsuccinate d'éthyle. Le chlorhydrate d'hy-

droxylamine est en excès d'environ 10 % par rapport au formylsuccinate d'éthyle. On ajoute une quantité suffisante d'alcool pour obtenir l'homogénéité de la solution et on laisse la réaction se poursuivre pendant vingt quatre heures. On distille, ensuite, l'alcool à 30° dans le vide ; il se forme deux couches. On ajoute un peu d'eau, pour dissoudre la plus grande partie du chlorure de potassium précipité. On épuise la masse à l'éther ; on lave à l'eau la solution éthérée que l'on sèche sur du sulfate de soude. L'éther de la solution filtrée est évaporé dans le vide à 25°-30°. On obtient ainsi 120 gr. d'oxime, soit un rendement de 90 %. L'oxime présente l'aspect d'un liquide visqueux.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Substance : 0,2134 CO² : 0,3879 H² O : 0,1312

Dosage de l'azote :

Substance : 0,1652 V=900 à 17° Hcor = 744,5

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁵ O ⁵ N
C %	49,6	49,8
H %	6,9	6,9
N %	6,6	6,5

β CYANOPROPIONATE D'ÉTHYLE

Le chauffage de l'oxime du formylsuccinate d'éthyle produit un dégagement de gaz carbonique, ainsi qu'on s'en assure sur 1 gr. 5 d'oxime qu'on porte à l'ébullition. Le gaz développé est reçu dans l'eau de baryte ; il se forme un précipité de carbonate de baryum.

Pour obtenir le β cyanopropionate d'éthyle, on distille 100 gr. d'oxime. Le départ simultané de gaz carbonique et d'alcool, produit un boursoufflement tel, que le liquide est projeté, en grande partie, hors du ballon de distillation.

La distillation est recommencée et après plusieurs fractionnements on obtient :

24 gr. de β cyanopropionate d'éthyle bouillant à 114-115° sous 18 mm et 13 gr. de fractions supérieures de distillation passant entre 150 et 170° sous 18 mm . La fraction passant entre 157 et 161° sous 18 mm donne une séparation de 0 gr. 5 d'oxime de l'acide aldéhyde succinique, sous forme solide.

On essore cette oxime.

Analyses du β Cyanopropionate d'éthyle

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Substance : 0,1297 CO^2 : 0,2695 $\text{H}^2 \text{O}$: 0,0872

Dosage de l'azote :

Substance : 0,1141 $V = 11^{\text{cc}} 3$ à 23° $\text{Hcor} = 734,3$

Dosage de l'éthoxy ($\text{OC}^2 \text{H}^5$) :

Substance : 0,2328 $\text{AgI} = 0 4195$

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^6 \text{H}^9 \text{O}^2 \text{N}$
C %	56,6	56,6
H %	7,5	7,1
N %	11,0	11,0
$(\text{OC}^2 \text{H}^5) \%$	34,8	35,4

L'éthoxy ($\text{OC}^2 \text{H}^5$) est déterminé par la méthode de Zeisel. On intercale entre l'appareil générateur de gaz carbonique et le ballon où se produit l'iodure d'éthyle, un tube témoin à solution de nitrate d'argent.

OXIME DE L'ACIDE ALDÉHYDE SUCCINIQUE



On fait cristalliser l'oxime de l'acide aldéhyde succinique dans l'alcool et on obtient ainsi, 0 gr. 3 de cristaux blancs fondant à 155°. La détermination de la teneur en carbone n'est pas bonne, à cause de la très petite quantité de substance dont on disposait pour la combustion.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Substance : 0,1468 CO₂ : 0,2302 H₂O : 0,0765

Dosage de l'azote :

Substance : 0,1480 V=15^{cc} 9 à 16 H_{cor} = 740,5

	Trouvé	Calculé pour C ⁴ H ⁷ O ³ N
C %	42,0	41
H %	5,8	6
N %	12,3	12,0

SAPONIFICATION DU β CYANOPROPIONATE D'ÉTHYLE

Pour vérifier la constitution du β cyanopropionate d'éthyle on le saponifie. A cet effet, on le chauffe avec de la potasse alcoolique en excès de 25 %, durant plusieurs heures, au bain-marie. On élimine ensuite l'alcool dans le vide, on acidifie la solution par l'acide chlorhydrique puis on évapore complètement l'eau dans le vide. Le résidu sec est épuisé un grand nombre de fois par l'éther. L'élimination de l'éther donne un produit qu'on identifie par son point de fusion avec un échantillon d'acide succinique pur. Les deux corps et leur mélange ont le même point de fusion 184°. Un dégagement d'amoniac, se produit au cours de la saponification.

ETUDE DES FRACTIONS DE DISTILLATION 150-170° SOUS 18 ^m/_m

L'absence de point d'ébullition fixe, comme l'étude des propriétés chimiques et les résultats analytiques, paraissent indiquer que les fractions supérieures de distillation sont des mélanges de formylsuccinate d'éthyle et de cyanosuccinate d'éthyle. Les produits sont peu solubles dans la potasse caustique et dans une solution de carbonate de potasse. Ils colorent faiblement une solution de perchlorure de fer à cause du formylsuccinate d'éthyle qu'ils contiennent. Après chauffage durant deux heures avec l'acide chlorhydrique, ils réduisent en milieu alcalin la liqueur de Fehling ; par le chauffage en milieu chlorhy-

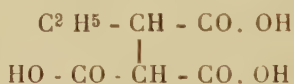
drique le formylsuccinate d'éthyle s'est partiellement transformé en acide aldéhyde succinique. L'existence du formylsuccinate d'éthyle dans les produits distillant de 150 à 170° sous 18 ^m/_m est vérifiée par la formation de la semicarbazone. La semicarbazone obtenue fond à 126° comme la semicarbazone du formylsuccinate d'éthyle et le mélange des deux semicarbazones fond également au même point.

CHAPITRE II

Ethylsuccinate d'éthyle

Travaux antérieurs

Nous ne retiendrons des travaux antérieurs relatifs à l'éthylsuccinate d'éthyle que ceux de Polko (*Liebig's annalen*, t. 242, p. 121). Cet auteur décompose, par la chaleur, l'acide carboxyéthylsuccinique.



Polko, obtient le triether sel éthylique de l'acide carboxy-éthylsuccinique, par condensation de l'² bromobutyrate d'éthyle, avec le malonate d'éthyle sodé.

Nous avons préparé l'acide éthylsuccinique, destiné à être transformé en formylethylsuccinate d'éthyle, en nous inspirant de la méthode de Polko. Cette méthode a cependant été modifiée, sur plusieurs points. Polko saponifiait, le triether, par la potasse et isolait ensuite le triacide sous la forme de son sel de baryum. Nous évitons la saponification par la potasse et nous passons directement du triether à l'acide éthylsuccinique par saponification chlorhydrique et chauffage ultérieur du produit de saponification au bain d'huile.

Préparation de l'éthylsuccinate d'éthyle

L'obtention de l'éthylsuccinate d'éthyle, comporte la série de transformations suivantes :

- 1° Préparation de l' α bromobutyrate d'éthyle ;
- 2° Condensation de l' α bromobutyrate d'éthyle avec le malonate d'éthyle sodé ;
- 3° Saponification chlorhydrique du triéther et décomposition du triacide par la chaleur ;
- 4° Etherification de l'acide éthylsuccinique.

1° Préparation du butyrate d'éthyle bromé

La méthode suivie est celle de Hell, Volhard, Zelinsky.

A 500 gr. d'acide butyrique, on ajoute 250 gr. de trichlorure de phosphore soit 3 molécules d'acide butyrique pour une molécule de trichlorure de phosphore. Il se forme du chlorure d'acide, en même temps que de l'anhydride. Le fait important, est que les produits résultants de l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide butyrique, dans ces conditions se laissent facilement bromer en α . On verse les 500 gr. d'acide butyrique, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On ajoute, lentement et d'une manière continue, au moyen d'une ampoule à robinet, les 250 gr. de trichlorure de phosphore. Il se produit un dégagement abondant d'acide chlorhydrique que l'on absorbe dans un flacon laveur. Pour achever la réaction, on chauffe pendant 2 heures $\frac{1}{4}$ à l'ébullition.

On laisse la température s'abaisser à 60° et on ajoute peu à peu 288^{cc} 5 de brome soit 909 gr. ; ce qui correspond à un excès de brome de 20 $\frac{0}{0}$. En raison de cet excès, l'atmosphère du ballon reste colorée. On emploie 13 heures pour verser le brome et la durée totale du chauffage

est de 23 heures. Grâce au réfrigérant à reflux, le brome entraîné par le dégagement gazeux d'acide bromhydrique retombe dans le ballon.

On décante, avec soin, le produit pour ne point entraîner le résidu visqueux qui adhère aux parois du ballon.

A l'aide d'une ampoule à robinet, on verse lentement le chlorure de butyryle α bromé dans 524 gr. d'alcool absolu placés dans un ballon. On prend ainsi 2 molécules d'alcool pour une d'acide butyrique mise en réaction. L'éthérification du chlorure de butyryle est extrêmement vive et suffit à maintenir l'alcool à l'ébullition. On laisse refroidir la masse et on la verse sur la glace. Le butyrate d'éthyle α bromé, étant plus lourd que l'eau, constitue la couche inférieure. On le décante dans une ampoule, puis on le lave deux fois avec de l'eau pour entraîner l'alcool. On l'agite ensuite, avec un peu de solution de bicarbonate de potasse pour enlever les produits acides.

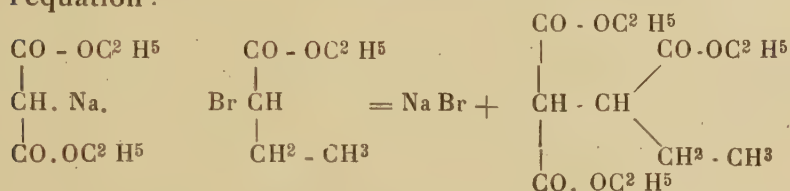
La décoloration est obtenue par addition de quelques gouttes de bisulfite de soude, à un des lavages à l'eau. Le butyrate d'éthyle α bromé, est séché sur le sulfate de soude; il est essoré et distillé. Il se sépare, au début, 50 gr. butyrate d'éthyle et de bromure d'éthyle et on obtient 850 gr. d' α bromobutyrate d'éthyle bouillant à 80° sous 20 mm; ce qui correspond à un rendement de 77 % à partir de l'acide butyrique. Le résidu de distillation est de 50 gr.

Pour deux autres opérations de même importance les rendements ont été de 85 % et de 86 %. Le rendement moyen est par suite de 83 %.

2° Préparation et Condensation de l'éther malonique sodé avec l' α bromobutyrate d'éthyle

On prépare l'éthylate de sodium en jetant 23 gr. de sodium coupé en petits morceaux dans 15 fois environ

leur poids d'alcool absolu soit 350 gr. On brusque l'addition du sodium, vers la fin de l'opération, de façon à porter l'alcool à l'ébullition. On refroidit la masse dans l'eau glacée, avant d'ajouter 176 gr. de malonate d'éthyle soit un molécule + 10 %. — Après formation du malonate d'éthyle sodé, on ajoute 205 gr. d' α bromobutyrate d'éthyle (soit 1 molécule + 5 %) par petites portions. Il se produit un échauffement considérable, provoquant même l'ébullition de l'alcool. La condensation est représentée par l'équation :

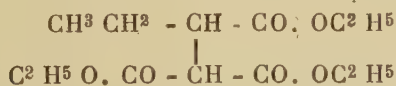


On chauffe la masse au bain marie à reflux pendant une heure, le liquide est très faiblement alcalin ; on prolonge l'opération pendant une heure et demie pour obtenir la neutralité.

On chasse ensuite l'alcool absolu, que l'on récupère en distillant dans le vide ; on recueille ainsi 300 gr. sur les 350 employés.

On dissout le bromure de sodium dans 180 gr. d'eau, l'éther surnage. On le décante, et on le lave une seconde fois avec 180 gr. d'eau pour enlever l'alcool. Le triéther constitue maintenant la couche inférieure ; on le décante, son poids est de 300 gr. On le soumet à la saponification chlorhydrique.

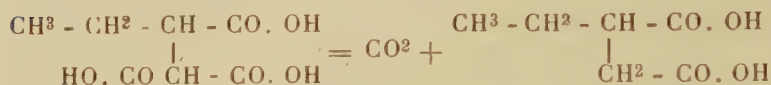
3^o Saponification du Triéther



On chauffe pendant 24 heures, 300 gr. de triéther avec 300 gr. d'acide chlorhydrique concentré et 600 gr. d'eau.

Au bout de ce temps, on élimine, l'eau et l'acide chlorhydrique par distillation dans le vide. Le résidu est maintenu ensuite, pendant une heure et demie, à 150° - 160°, dans un bain d'huile. Il se produit un dégagement peu abondant de gaz carbonique.

Le but de cette opération à température élevée est de transformer l'acide carboxy-éthylsuccinique en acide éthylsuccinique :



Déjà, pendant la saponification, une partie du triacide donne de l'acide éthylsuccinique.

Par refroidissement l'acide éthylsuccinique cristallise : son poids est de 120 gr. ; ce qui correspond à un rendement de 78 % à partir de l'α bromobutyrate d'éthyle.

Un peu d'acide éthylsuccinique, après cristallisation dans l'eau, fond à 98°, ce qui est le point de fusion indiqué par Polko et Huggenberg (*Liebig's Annalen*, t. 192, p. 148).

En prenant des poids égaux de triéther, d'acide chlorhydrique et d'eau, la saponification n'est pas plus rapide. Elle est, au contraire, terminée au bout de 12 heures en observant les proportions suivantes : Poids de triéther = P ; Poids d'acide = 2P ; Poids d'eau = P.

4° *Ethérisation de l'acide Ethylsuccinique*

Pendant 24 heures, on chauffe au bain marie, à reflux, une molécule d'acide éthylsuccinique brut, soit 146 gr., avec 3 molécules d'alcool absolu soit 138 gr. et 80 gr. d'acide sulfurique concentré.

L'éthylsuccinate d'éthyle obtenu est versé sur la glace et il est séparé par décantation de l'eau. L'eau est épuisée à l'éther. L'éther d'épuisement est ajouté à l'éthylsuccin-

nate d'éthyle décanté. La solution étherée, est lavée avec un peu de bicarbonate de potasse dissous, pour enlever les produits acides.

On sèche la solution étherée, sur du sulfate de soude, on l'essore ; on élimine l'éther par chauffage.

L'éthylsuccinate d'éthyle est soumis à la distillation. Il bout à 126° sous 15 mm . Le poids en produit distillé est de 150 gr., ce qui correspond à un rendement de 75 % à partir de l'acide éthylsuccinique. Il n'est pas tenu compte des produits acides, solubles dans la solution de bicarbonate de potasse.

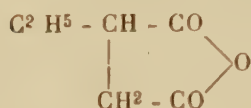
Pour 3 molécules 5 d' α bromobutyrate d'éthyle, mises en œuvre, on obtient 350 gr. d'éthylsuccinate d'éthyle bouillant à 126° sous 15 mm ; ce qui correspond à un rendement de 50 % à partir de l' α bromobutyrate d'éthyle. Il reste un résidu d'environ 100 gr. constitué en majeure partie par du triéther, d'où on peut retirer encore de l'acide éthylsuccinique.

En tenant compte de ce résidu, comme de l'éthylsuccinate acide d'éthyle provenant de l'éthérification incomplète on peut améliorer le rendement de 15 % ; le rendement global en éthylsuccinate d'éthyle est donc au moins de 65 % à partir de l' α bromobutyrate d'éthyle.

Dérivés de l'Acide éthylsuccinique

Les dérivés de l'acide éthylsuccinique obtenus sont : l'anhydride éthylsuccinique, le monoanilide, l'anile, le chlorure d'éthylsuccinyle, le dianilide ; les quatre derniers corps sont nouveaux.

1° *Anhydride éthylsuccinique*

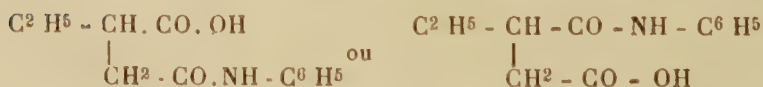


On prépare tout d'abord de l'acide éthylsuccinique pur, en saponifiant un poids P d'éthylsuccinate d'éthyle pur, par un poids 2 P d'acide chlorhydrique et un poids P d'eau. La saponification est très rapide, elle est complète au bout d'une heure de chauffage. L'eau et l'acide chlorhydrique sont évaporés. Il reste de l'acide éthylsuccinique, qu'on fait cristalliser dans l'eau.

Pour obtenir l'anhydride éthylsuccinique, on chauffe 30 gr. d'acide éthylsuccinique, avec 25 gr. de chlorure d'acétyle ce qui revient à prendre 1 molécule 5 de chlorure d'acétyle pour 1 d'acide éthylsuccinique. L'opération dure trois-quarts d'heure; au bout de ce temps, il n'y a plus de dégagement sensible d'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'acétyle et l'acide acétique sont éliminés dans le vide, par emploi du bain marie. L'anhydride éthylsuccinique est ensuite distillé. Il passe à 140° sous 20 mm. Polko qui a obtenu l'anhydride, donne comme température moyenne de distillation, sous la pression ordinaire 243° (*Liebig's Annalen*. t. 242. p. 121).

2° *Monoanilide de l'acide éthylsuccinique*

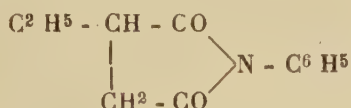


A 5 gr. 2 d'anhydride éthylsuccinique dissous dans 25 gr. de benzène sec, on ajoute 3 gr. 7 d'aniline dissous dans 11 gr. de benzène sec, ce qui revient à prendre une molécule d'aniline pour une d'anhydride.

Par agitation, il se forme l'anilide, avec un dégagement de chaleur très sensible. On essore l'anilide qui s'est précipité et on l'abandonne dans un exsiccateur, où l'on fait le vide, pour éliminer le benzène. Le monoanilide de l'acide éthylsuccinique est très soluble dans l'alcool, l'acétate d'éthyle. On fait cristalliser l'anilide dans l'alcool, où l'on ajoute goutte à goutte de l'eau, jusqu'à formation d'un léger trouble. Les cristaux fondent à 118°. La réaction est sensiblement quantitative.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1794	V: 9 ^{cc} ,9 à 12°	Hcor : 747,5
	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ¹⁵ O ³ N	
N %	6,5	6,3	

3° Anile de l'acide éthylsuccinique

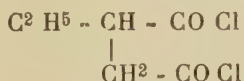


On chauffe 3 gr. de monoanilide de l'acide éthylsuccinique, au bain d'huile, à 180°, pendant une heure et demie.

Il s'élimine de l'eau. Par refroidissement l'anile cristallise lentement. On le fait cristalliser lentement dans l'alcool, auquel on ajoute de l'eau jusqu'à formation d'un trouble. On a de petits cristaux fondant à 74°.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1559	V : 9 ^{cc} , 3 à 12°	Hcor : 745,4
	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ¹³ O ² N	
N %	7,0	6,9	

4° Clorure d'éthylsuccinyle



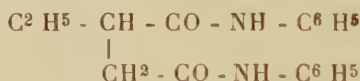
On chauffe 12 gr. d'anhydride éthylsuccinique avec 30 gr. de pentachlorure de phosphore, ce qui revient à prendre

1 molécule 5 de pentachlorure de phosphore pour une d'anhydride éthylsuccinique

La durée du chauffage à 130-140° est de 6 heures. En distillant dans le vide, on élimine l'oxychlorure de phosphore, puis la majorité du produit passe en 3 degrés de 97 à 100° sous 16 mm. Il reste un résidu de 1 à 2 gr. Le chlorure d'éthylsuccinyle est rectifié avant d'être analysé. Il bout à 94-95° sous 14 mm. Le chlore a été dosé en solution nitrique par emploi d'une liqueur titrée de nitrate d'argent.

Dosage :	Substance : 0,1158	n de cc de Ag NO ³ N : 12,7
		10
Cl %	Trouvé 38,8	Calculé pour C ⁶ H ⁸ O ² Cl ² 38 7

5' Dianilide de l'acide éthylsuccinique



On ajoute à 6 gr. de chlorure d'éthylsuccinyle, 12 gr. d'aniline.

Le chlorure d'éthylsuccinyle est dilué dans une trentaine de grammes d'éther absolu ; malgré cette précaution la réaction est très vive et il faut refroidir par la glace la fiole où on l'effectue. La dianilide de l'acide éthylsuccinique est essorée ; on la lave avec un peu d'eau pour dissoudre le chlorhydrate d'aniline.

On fait cristalliser la dianilide dans l'alcool. Les cristaux fondent à 205°.

Dosage :	Substance : 0,1494	V : 12cc, 2 à 14°	Hcor : 752,9
N %	Trouvé 9,5	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰ O ² N ²	9,5

CHAPITRE III

Formyléthylsuccinate d'éthyle

I. — Préparation. Equilibre des formes énolique et aldéhydique.

Préparation du formyléthylsuccinate d'éthyle

Le formylethylsuccinate d'éthyle, se prépare à partir de l'éthylsuccinate d'éthyle, dans des conditions identiques à celles décrites pour la préparation du formylsuccinate d'éthyle à partir du succinate d'éthyle.

$\frac{1}{2}$ atome + 30 % de sodium, soit 15 grammes, sont placés dans 250 gr. d'éther absolu ; on y ajoute peu à peu 30 gr. d'alcool absolu, soit $\frac{1}{2}$ mol + 30 % et on abandonne un jour les produits en réaction pour que la formation de l'éthylate de sodium soit complète.

On verse ensuite lentement le mélange de 98 gr. de formiate d'éthyle ($\frac{1}{2}$ molécule + 30 %) et de 101 gr. d'éthylsuccinate d'éthyle ($\frac{1}{2}$ molécule).

Durant l'addition du mélange, le ballon où se produit la réaction est refroidi par l'eau glacée. La masse est ensuite abandonnée à elle-même pendant trois jours. Au bout de ce temps, on traite le produit par 125 gr. d'acide sulfurique à 50 % additionnés de 150 gr. de glace. Le formyléthylsuccinate d'éthyle se sépare, on le décante et on épuise la

couche aqueuse à l'éther. On ajoute l'éther d'épuisement au formyléthylsuccinate d'éthyle décanté. La solution étherée est séchée sur du sulfate de soude, puis filtrée. L'éther est éliminé en grande partie par chauffage. Les produits résiduels sont traités par 200 cc d'une solution de carbonate de potasse à 25 % ; ils ne se dissolvent pas entièrement. On décante la solution carbonatée et on y libère le formyléthylsuccinate d'éthyle dissous par addition de 125 gr. d'acide sulfurique à 50 %. Le formyléthylsuccinate d'éthyle est épuisé à l'éther ; la solution étherée est lavée successivement au bicarbonate de potasse dissous et à l'eau, puis elle est séchée et filtrée. L'éther est éliminé par chauffage au bain-marie dans le vide. On obtient ainsi 76 gr. de formyléthylsuccinate d'éthyle, ce qui correspond à un rendement de 66 % à partir de l'éthylsuccinate d'éthyle.

Il y a 25 gr. de produits insolubles dans la solution de carbonate de potasse.

Une seconde opération, où le poids d'éthylsuccinate d'éthyle traité était de 404 gr. (2 mol. gr.) a donné 295 gr. de formyléthylsuccinate d'éthyle ; ce qui correspond à un rendement de 68 %.

Etude des produits neutres insolubles dans la solution de carbonate de potasse

Après élimination de l'éther par chauffage au bain marie, le résidu est soumis à la distillation. Il est presque entièrement constitué par de l'éthylsuccinate d'éthyle.

Il en résulte que la formylation de l'éthylsuccinate d'éthyle se fait moins bien que celle du succinate d'éthyle, les conditions de condensation avec le formiate d'éthyle étant les mêmes, dans les deux cas,

Distillation du formyléthylsuccinate d'éthyle

Le formyléthylsuccinate d'éthyle distille sans décomposition dans l'intervalle 145-170° sous 15^m/m.

Les produits distillés donnent de bons résultats analytiques.

Fraction 165-170 sous 15^m/m :

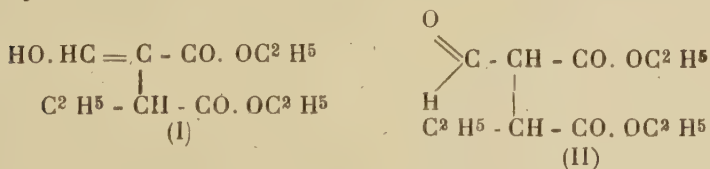
Analyse :	Substance : 0,2124	CO ² : 0,4462	H ² O : 0,1498
	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁸ O ⁵	
C %	57,3	57,4	
H %	7,9	7,8	

Fraction 145-150 sous 15^m/m :

Analyse :	Substance : 0,1651	CO ² : 0,3467	H ² O : 0,1202
	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁸ O ⁵	
C %	57,3	57,4	
H %	8,1	7,8	

Equilibre à la température ordinaire des formes énolique et aldéhydique du formyléthylsuccinate d'éthyle

Comme le formylsuccinate d'éthyle, le formyléthylsuccinate d'éthyle peut exister soit sous la forme énolique (I) soit sous la forme aldéhydique (II) et nous avons préparé des dérivés des deux formes.



La méthode au brome de Kurt H. Meyer (*Berichte* t. 45 p. 2843 à 2864 et *Berichte* t. 47, p. 835) qui permet de doser la forme énolique dans le mélange des deux formes, a été indiquée au sujet de l'étude du formylsuccinate d'éthyle.

Equilibre pour le formyléthylsuccinate d'éthyle distillé

Les diverses fractions de la distillation du formyléthylsuccinate d'éthyle, comme le produit non distillé renferment 35 % d'énol, lorsque les déterminations sont faites plusieurs heures après la distillation ou la préparation du produit.

Le formyléthylsuccinate d'éthyle, présente donc à l'état d'équilibre une teneur moins forte en énol, que le formylsuccinate d'éthyle.

Equilibre des deux formes pour le formyléthylsuccinate d'éthyle dissous dans l'alcool

L'établissement de l'équilibre pour le formyléthylsuccinate d'éthyle dissous dans l'alcool absolu se fait lentement. Les résultats relatifs à une solution alcoolique renfermant 5,274 % de formyléthylsuccinate d'éthyle, sont représentés par la courbe ci-après (figure 3, établie en prenant les temps en abscisses et les % d'énol en ordonnées. Ajoutons y les résultats suivants :

Temps	% d'Enol
—	—
27 heures	23,5
3 semaines	17,2

La vitesse d'établissement de l'équilibre, très faible au début, passe par un maximum, pour redevenir très petite au bout de quelques heures.

La teneur en énol, est très fortement diminuée, par suite de la dissolution dans l'alcool ; de 35 % elle tombe à 17 %.

% d'Enol

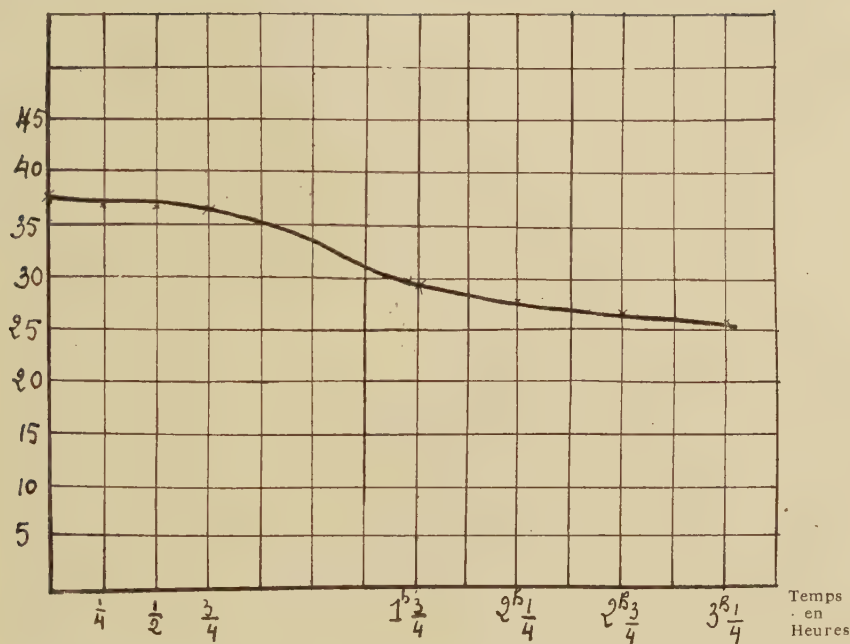


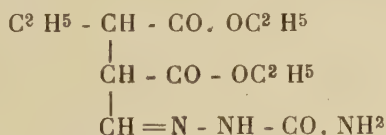
Figure 3

Courbe d'Etablissement d'équilibre du Formyléthylsuccinate d'éthyle dans l'alcool absolu.

II. Dérivés du Formyléthylsuccinate d'éthyle

Dérivés de la fonction aldehyde

1° Semicarbazone du formyléthylsuccinate d'éthyle



On ajoute 3 gr. de formyléthylsuccinate d'éthyle à une solution de 1 gr. 5 de chlorhydrate de semicarbazide dans

5 gr. de solution d'acétate de soude 4 N. La réaction, lente à s'amorcer (2 jours), s'accélère considérablement, puis elle se poursuit de nouveau très lentement. On essore la semicarbazone et on la fait cristalliser dans l'alcool, on rend la séparation plus complète par addition d'un peu d'eau. Les cristaux blancs obtenus fondent à 113°.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,0945	V : 11 ^{cc} 9 à 11°	Hcor : 747,9
	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²¹ O ⁵ N ³	
N %	14,7	14,9	

2° *Paranitrophénylhydrazone du formyléthylsuccinate d'éthyle*



On dissout 5 gr. de paranitrophénylhydrazine dans 30 gr. d'acide acétique et on ajoute ensuite 7 gr. 5 de formyléthylsuccinate d'éthyle. Pour rendre la précipitation plus complète, après quatorze heures d'abandon, on verse un peu d'eau. On essore la paranitrophénylhydrazone et on la fait cristalliser dans l'acide acétique aqueux. Les cristaux obtenus fondent à 113°.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1164	V : 11 ^{cc} 8 à 13°	Hcor : 741.6
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ²³ O ⁶ N ²	
N %	11,8	11,5	

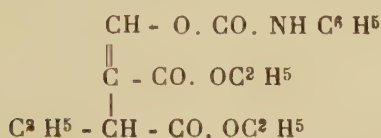
Dérivés de la forme énolique

ESSAI DE FORMATION DES SELS DE CUIVRE ET DE MAGNESIUM

Nous avons tenté de former le sel de cuivre, par réaction de l'acétate de cuivre sur le formyléthylsuccinate d'éthyle, dans des conditions identiques à celles observées pour

l'obtention du sel de cuivre du formylsuccinate d'éthyle. Le résultat est négatif. Nous avons essayé, également sans succès, de préparer le sel de magnésium par addition d'une quantité donnée d'ammoniaque, à un mélange de formyléthylsuccinate d'éthyle, de sulfate de magnésie et de chlorure d'ammonium. La forme énolique a des propriétés acides, plus marquées dans le cas du formylsuccinate d'éthyle que dans celui du formyléthylsuccinate d'éthyle.

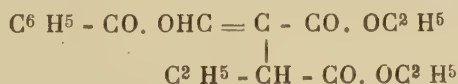
1° *Phényluréthane du formyléthylsuccinate d'éthyle*



On ajoute à 8 gr. de formyléthylsuccinate d'éthyle, 4 gr. d'isocyanate de phényle. Il se produit un dégagement sensible de chaleur et il se forme un peu de diphénylurée. Au bout de 24 heures la masse entière est solidifiée. On la fait cristalliser plusieurs fois dans l'éther et on obtient un produit parfaitement blanc, fondant à 98°.

Analyse :	Substance : 0,2354	V : 8,2 à 11°	Hcor : 747,7
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ²³ O ⁵ N	
N %	4,1	4,0	

2° *Dérivé benzoylé du formyléthylsuccinate d'éthyle*



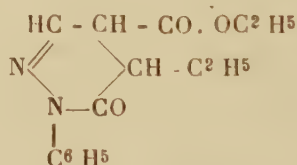
On dissout 10 gr. de formyléthylsuccinate d'éthyle dans 40 gr. de pyridine sèche et on ajoute 7 gr. de chlorure de benzyle ; ce qui correspond à un excès de 10 %. La réaction est abandonnée 3 jours à elle-même, puis on chauffe 25 minutes au bain marie. On essore pour sépa-

rer le chlorhydrate de pyridine, on élimine la pyridine dans le vide à 100°. On lave le résidu, avec une solution de carbonate de potasse pour enlever l'acide benzoïque qui peut exister. On distille ensuite, le dérivé benzoylé qui, après quelques gouttes d'éthylsuccinate d'éthyle, passe franchement à 220 sous 14^m/^m.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1603	CO ² : 0,3782	H ² O : 0,0982
	Trouvé	Calculé	pour C ¹⁴ H ²² O ⁶
C%	64,4	64,6	
H%	6,8	6,6	

Dérivés du formyléthylsuccinate d'éthyle intéressant la fonction aldéhyde et une fonction éther sel

1^e Action de la Phénylhydrazine sur le formyléthylsuccinate d'éthyle. — Phényl 1, éthyl 5, pyridazinone 6, carbonate d'éthyle 4.



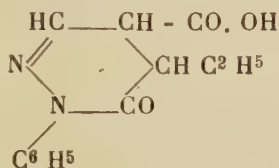
On ajoute à 11 gr. de formyléthylsuccinate d'éthyle, 5gr.3 de phénylhydrazine ; on fait donc correspondre une molécule de formyléthylsuccinate d'éthyle à une molécule de phénylhydrazine. Il se produit un fort échauffement. La masse est ensuite maintenue pendant 3 heures à 100°, puis durant un quart d'heure à 150°. Au bout de ce temps, on ne constate plus de dégagement gazeux.

On distille le produit de la réaction, il passe entre 225 et 240 sous 15^m/^m. On parvient à le faire cristalliser en lui ajoutant un peu d'éther et en frottant les parois du tube où il se trouve. On l'essore et on le fait cristalliser dans

l'alcool, auquel on ajoute un peu d'eau pour rendre la précipitation plus complète. Les cristaux obtenus fondent à 100°.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1227	V : 40,8 à 14°	Hcor : 751,3
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁸ O ³ N ²	
N %	10,3	10,1	

2° *Saponification du phényl 1, éthyl 5, pyridazinone, 6 carbonate d'éthyle 4. — Acide phenyl 1, éthyl 5, pyridazinone 6, carbonique 4.*



On saponifie 15 gr. de phényl 1, éthyl 5, pyridazinone 6, carbonate d'éthyle 4 par 70^{cc} d'une solution de soude à peu près normale. La masse devient rapidement homogène et on ne chauffe qu'une demi-heure au bain marie.

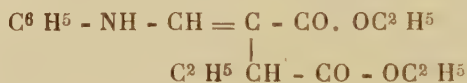
Par addition d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, l'acide formé précipite sous forme huileuse. L'éther d'épuisement est ajouté à l'acide décanté. La solution éthérée est desséchée sur le sulfate de soude et elle est filtrée. L'éther est éliminé. Le résidu ne cristallise qu'après avoir été amorcé. Cette amorce est obtenue, en évaporant dans le vide, l'eau de la solution aqueuse, d'où le produit a été extrait à l'éther. Cette solution aqueuse, quoique épuisée, contient encore des traces d'acide qui sont assez pures pour se solidifier spontanément quand on élimine l'éther de lavage de l'extrait sec. On fait cristalliser l'acide : phényl 1, éthyl 5, pyridazinone 6, carbonique 4 dans l'alcool. Les cristaux obtenus fondent à 179°.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1233	V : 12 ^{cc} ,2 à 16°	Hcor : 751
	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ¹⁴ O ³ N ²	
N %	11,5	11,4	

III. — Action des Amines à noyau cyclique sur le formyléthylsuccinate d'éthyle

Au sujet de l'action de l'aniline, de la paratoluidine et de la benzylamine sur le formylsuccinate d'éthyle, nous avons donné les preuves, que les composés qui se formaient étaient des dérivés de la pyrrolinone. Ces mêmes bases, réagissent de manière analogue sur le formyléthylsuccinate d'éthyle.

Anilinoéthyl-itaconate d'éthyle



On fait réagir 20 gr. de formyléthylsuccinate d'éthyle, sur 8 gr. 1 d'aniline ; les pesées sont faites au décigramme près. Après un abandon de 3 jours, on reprend la masse par l'éther absolu. La solution éthérée est desséchée sur du sulfate de soude et filtrée. On élimine l'éther et l'eau, encore existants, en laissant le produit pendant une semaine dans un dessiccateur où l'on fait le vide. Le résidu est un liquide épais, qui donne de bons résultats à l'analyse.

Dosages du Carbone et de l'Hydrogène :

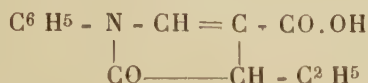
Substance : 0,1618 CO^2 : 0,3916 $\text{H}^2 \text{O}$: 0,1129

Dosage de l'Azote :

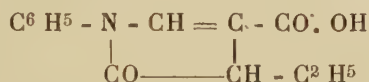
Substance : 0,2624 V : 10^{cc}, 8 à 18° Hcor : 732,7

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{17} \text{H}^{23} \text{O}^4 \text{N}$
C%	66,7	66,8
H%	7,8	7,5
N%	4,7	4,6

Acide phényl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonique 3



On ajoute 4 gr. 6 d'aniline distillée et sèche à 10 gr. de formyléthylsuccinate d'éthyle. L'aniline est en excès de 15 %. Il y a un échauffement sensible et le liquide louchit par suite de la formation d'eau. L'anilinoéthyl-itaconate d'éthyle, qui a pris naissance, est saponifié ensuite, par la potasse alcoolique. On emploie un excès d'alcali de 25%. La saponification est produite par chauffage de cinq minutes au bain marie. Après refroidissement de la masse, on acidifie par l'acide chlorhydrique et on obtient l'acide phényl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonique 3.



Onessore le produit et on le fait cristalliser dans l'alcool ; on isole ainsi des cristaux jaunes fondant à 190° en se décomposant.

Dosages du Carbone et de l'Hydrogène :

Substance : 0,1467 CO² : 0,3650 H² O : 0,0783

Dosage de l'Azote :

Substance : 0,2284 V : 11,7 à 16° Hcor : 747,2

Trouvé

Calculé pour C¹³ H¹³ O³ N

C% 67,8

67,6

H% 5,9

5,6

N% 6

6

Dosage acidimétrique :

Substance : 0,57

Nombre de cc de NaOH N : 4,9

Trouvé

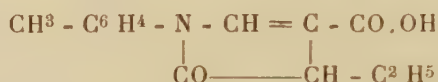
Calculé pour C¹³ H¹³ O³ N

Poids moléculaire 232

231

Au cours de l'étude de l'action de l'aniline sur le formyléthylsuccinate d'éthyle, quelques essais avaient été tout d'abord faits, en chauffant la masse à 200° avant de la saponifier. Ainsi qu'il a été déjà mentionné dans l'exposé théorique donné au sujet de l'action des bases à noyau cyclique sur la formylsuccinate d'éthyle, ce chauffage préalable à 200° n'est point nécessaire pour produire la cyclisation.

Acide paracrésyl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonique 3



On fait réagir 5 gr. de paratoluidine sur 10 gr. de formyléthylsuccinate d'éthyle. Il se produit un vif dégagement de chaleur et la masse se trouble par suite de la formation d'eau. Le paratoluidino-itaconate d'éthyle, qui a pris naissance, est saponifié ensuite par la potasse alcoolique employée en excès de 25 %. Dans ce but, les produits en réaction sont chauffés cinq minutes au bain marie. Après refroidissement, on précipite par l'acide chlorhydrique, l'acide paracrésyl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonique 3.



On isole ce corps et on le fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux jaunes fondant à 203° en se décomposant.

Dosage du Carbone et de l'Hydrogène :

Substance : 0,1378 CO² : 0,3469 H² O : 0,0805

Dosage de l'Azote :

Substance : 0,1986 V : 10^{cc},2 à 16° Hcor : 735,2

Trouvé Calculé pour : C¹⁴ H¹⁵ O³ N

C %	68,7	68,6
H %	6,5	6,1
N %	5,8	5,7

Dosage acidimétrique :

Substance : 0,5527 Nombre de cc NaOH $\frac{N}{2}$: 4,5

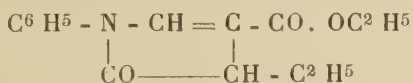
	Trouvé		Calculé pour : C ¹⁴ H ¹⁵ O ³ N
Poids moléculaire	245		245

La transformation du formyléthylsuccinate d'éthyle en acide phényl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonique 3 ou en acide paracrésyl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonique 3 se fait avec un rendement de 70 à 80 %. Les réactions analogues, à partir du formyléthylsuccinate d'éthyle ne sont réalisées, qu'avec un rendement de 30 à 40 %.

Ethérification de l'acide Phényl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonique 3

On soumet 6 gr. d'acide phényl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonique 3 à l'action de 27 gr. d'alcool contenant 5 % d'acide chlorhydrique. On chauffe trois heures au bain marie à reflux. L'éther formé, cristallise, par refroidissement. On purifie le produit par une nouvelle cristallisation dans l'alcool. On obtient une poudre cristalline légèrement jaune, fondant à 99°.

Le phényl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonate d'éthyle 3



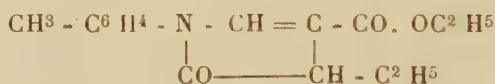
est préparé à partir de l'acide correspondant avec un rendement de 80 %.

On vérifie que le corps n'a aucune action sur une solution de bicarbonate de potasse et sur une solution nitrique de nitrate d'argent. Il est donc neutre et il ne contient pas de chlore.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,2236	V : 10cc,8 à 19°	Hcor : 746,3
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁷ O ³ N	
N %	5,5	5,4	

Ethérification de l'acide Paracrésyl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5 carbonique 3

On soumet 6 gr. d'acide paracrésyl 1, éthyl, 4, pyrrolinone 5, carbonique 3 à l'action de 27 gr. d'alcool contenant 5 % d'acide chlorhydrique. On chauffe 3 heures au bain marie à reflux et on observe pour l'obtention du paracrésyl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonate d'éthyle 3, les conditions déjà décrites pour la préparation du phényl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonate d'éthyle 3. La poudre cristalline, légèrement jaune, provenant de la cristallisation dans l'alcool, fond à 104°. La formule développée du corps est :



<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1613	V : 7 ^{cc} , 4 à 16°	Hcor : 748 6
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁹ O ³ N	
N %	5,3	5,3	

DEUXIÈME PARTIE

Préparation et Etude des Acides aldéhydes de la série succinique

CHAPITRE PREMIER

Acide Aldéhyde succinique



Etude bibliographique

Il a été déjà mentionné, dans l'introduction, que l'acide aldéhyde succinique.

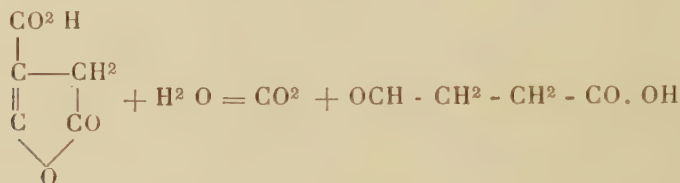


avait été obtenu de plusieurs manières par divers auteurs.

— W. H. Perkin Junior et Sprankling (*Chemic Society* t. 75, p. 16) condensèrent l'acétal bromé avec le malonate d'éthyle sodé et ils hydrolysèrent le produit de condensation par l'eau à 180-190°. Ils obtinrent, ainsi les premiers, l'acide aldéhyde succinique sous forme d'une huile brune, facilement soluble dans l'eau, réduisant la liqueur de Fehling et s'oxydant rapidement par l'acide nitrique en acide succinique. La réduction de l'acide aldéhyde succi-

nique par l'amalgame de sodium leur donna la butyrolactone. Par action de la phénylhydrazine sur l'acide aldéhyde succinique, ils obtinrent la phénylhydrazide-phénylhydrazone correspondante fondant à 192°.

— Frankenstein (*Inaugural Dissertation*, Königsberg, 1899) hydrolisa l'acide aconique par l'eau :



Il isola ainsi un acide, qu'il dénomma acide oxycrotonique et dont il prépara les sels de plomb, d'argent, de baryum, de calcium, de sodium, de zinc.

Il reconnut que l'acide décolore immédiatement une solution de permanganate de potasse. Cet acide oxycrotonique de Frankenstein est identique à l'acide aldéhyde succinique obtenu par W. H. Perkin Junior et Sprankling mais cette identité ne fut pas reconnue par Frankenstein. Cet auteur constata, que l'acide aldéhyde succinique, qui était liquide au moment de sa préparation, se solidifiait peu à peu. — Le produit solide n'était pas hygroscopique; il était moins soluble dans l'eau et dans l'éther que l'acide liquide; les 2 corps avaient cependant la même composition centésimale. Frankenstein pensa, qu'il pouvait exister pour le produit, sous ces deux états physiques différents une relation de polymérie, mais il ne trancha pas la question par des déterminations, non plus qu'il ne précisa la constitution de l'acide obtenu.

— Von Ungern Sternberg (*Inaugural Dissertation*, Königsberg 1904) reprit l'étude de l'hydrolyse par l'eau de l'acide aconique et il fit de cette étude et de celle des propriétés de l'acide obtenu, l'objet exclusif de sa disser-

tation. Il dénomma le produit résultant de l'hydrolyse : acide β aldéhydropropionique et il pensa que ce corps pouvait bien être le même que celui préparé par W. H. Perkin Junior et Sprankling malgré qu'il ne parvint pas à transformer l'acide β aldéhydropropionique en butyrolactone, au moyen de l'amalgame de sodium. Von Ungern Sternberg envisagea la forme liquide comme représentant le même corps que la forme solide, mais à un degré de pureté moindre. — Von Ungern Sternberg pas plus que Frankenstein ne distillait l'acide β aldéhydropropionique liquide. Il n'y a donc pas lieu d'être surpris, de ce que le degré de pureté trouvé pour les deux formes, fut différent. Von Ungern Sternberg prépara les sels de baryum, de plomb, d'argent de l'acide solide et de l'acide liquide et il constata que les deux sortes de sels étaient identiques. Il obtint les éthers éthylique et méthylique de l'acide β aldéhydropropionique par réaction de l'iodure d'éthyle et de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent. Il reconnut, que l'oxydation de l'acide β aldéhydropropionique par le permanganate de potasse et par l'acide azotique donne de l'acide succinique. Il constata aussi que la réduction du nitrate d'argent ammoniacal, en argent était réalisée par l'acide β aldéhydropropionique qui se transformait en succinate.

Comme W. H. Perkin Junior et Sprankling, Von Ungern Sternberg observa que l'acide β aldéhydropropionique réduit la liqueur de Fehling et réagit sur le réactif de Schiff. — Il forma au moyen de la phénylhydrazine la phénylhydrazide-phénylhydrazone déjà isolée par W. H. Perkin Junior et Sprankling. — Il prépara de même avec le bisulfite de soude une combinaison bisulfitique.

Par contre, Von Ungern Sternberg ne parvint pas à isoler de corps nouveaux de l'action de l'hydroxylamine et

du pentachlorure de phosphore sur l'acide β aldéydo-propionique.

— C. Harries et Ernst Alefeld (*Berichte*, t. 42, p. 159 à 166) obtinrent l'acide aldéhyde succinique, en décomposant par l'eau au bain marie, l'ozonide de l'acide allylacétique $\text{CH}^2 - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO. OH}$ (*Berichte*, t. 42,



p. 163).

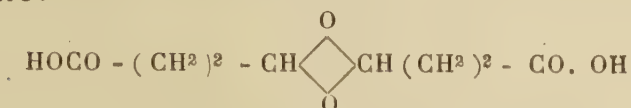
A côté de l'acide aldéhyde succinique, ils constatèrent la présence de formaldéhyde, d'acide formique, d'acide succinique. Le rendement en acide aldéhyde succinique ne fut que 10 %. Les auteurs reconnurent que l'acide aldéhyde succinique, bouillait sans décomposition à 134-136° sous 14 mm ; que le distillat se solidifiait lentement et que réciproquement le produit solide distillé redonnait la forme liquide. Ils trouvèrent également qu'en dehors des solubilités, l'acide aldéhyde succinique solide possédait les mêmes propriétés que l'acide aldéhyde succinique liquide mais qu'il se montrait cependant moins oxydable à l'air.

La cryoscopie appliquée à l'acide aldéhyde succinique, liquide, leur montra que ce corps était monomère.

Le caractère aldéhydique fut mis en évidence, par des déterminations de réfraction moléculaire, ainsi que par la formation de la semicarbazone, de la paranitrophénylhydrazone. Ils préparèrent également la phénylhydrazide-phénylhydrazone déjà isolée par les précédents auteurs

— Harries et Alfred Himmelmann (*Berichte*, t. 46, p. 1666 et 1667) appliquèrent la méthode de Von Ungern Sternberg à l'obtention de l'acide aldéhyde succinique et ils reconnurent l'identité de cet acide avec celui provenant de la décomposition par l'eau de l'ozonide de l'acide ally-

lacétique. Par des mesures de cryoscopie, les auteurs trouvèrent que l'acide aldéhyde succinique solide est un dimère :



Nous nous élevons, contre cette affirmation qui sera discutée plus loin, et nous mentionnerons seulement, ici, que l'acide aldéhyde succinique solide, est un trimère.

— Langheld *Berichte*, t. 42, p. 237) prépara l'acide aldéhyde succinique par décomposition de l'acide glutamique au moyen de l'hypochlorite de soude ; il forma la paranitrophénylhydrazone de l'acide aldéhyde succinique déjà isolée par Harries et Alefeld.

— Wilhelm Wislicénus, Emil Böklen et Félix Reuthe indiquèrent dans leur communication sur le formylsuccinate d'éthyle (*Liebig's Annalen*, 363, p. 353 et 354) que 3 gr. de formylsuccinate d'éthyle chauffés pendant deux heures, en tube scellé à 120° — 130°, avec 5 fois leur poids d'eau, donnaient 1 gr. 2 d'acide aldéhyde succinique. Cet acide aldéhyde succinique était isolé par épuisement à l'éther, du contenu du tube scellé.

Ces auteurs, préparèrent eux aussi la phénylhydrazide-phénylhydrazone de l'acide adéhyde succinique.

Dans le but d'étudier ce dernier procédé d'obtention de l'acide aldéhyde succinique, nous chauffons 9 gr. de formylsuccinate d'éthyle avec 45 gr. d'eau, à 120° pendant trois heures ; nous n'observons pas de transformation sensible du formylsuccinate d'éthyle. Nous réalisons, au contraire, la décomposition presque complète du formylsuccinate d'éthyle, en chauffant 9 grammes de formylsuccinate d'éthyle, avec 45 gr. d'eau, pendant 6 heures à 130°. Nous séparons le formylsuccinate d'éthyle, non hydrolysé ; nous extrayons ensuite l'acide aldéhyde suc-

cinique à l'éther, nous éliminons l'éther et nous distillons le résidu. Nous obtenons ainsi 2 gr. d'acide aldéhyde succinique, passant à $147 - 148^{\circ}$ sous $18^{\text{m/m}}$; que nous caractérisons par ses réactions sur la liqueur de Fehling, sur le réactif de Schiff et par la formation de sa semicarbozone.

Cette dernière méthode de préparation de l'acide aldéhyde succinique offre l'avantage de pouvoir être généralisée, mais elle présente l'inconvénient de nécessiter l'emploi de hautes pressions.

La méthode de préparation de l'acide aldéhyde succinique, qui est à la base des recherches, qui vont être exposées, est une modification de la méthode de Wilhelm Wislicénus, Emil Boklen et Félix Reuthe ; elle est susceptible d'une grande généralisation et elle s'emploie à la pression ordinaire.

I. Préparation de l'acide aldéhyde succinique par hydrolyse, au moyen de l'acide oxalique, du formylsuccinate d'éthyle. Dérivés de l'acide aldéhyde succinique liquide.

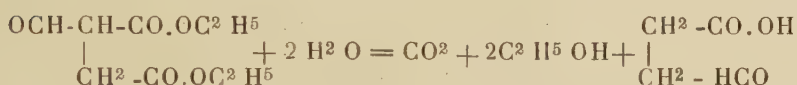
Préparation

On a déjà mentionné, dans l'introduction, que l'hydrolyse du formylsuccinate d'éthyle, au moyen de l'acide chlorhydrique, provoque la formation d'une grande quantité de produits de condensation et de goudrons. L'hydrolyse au moyen de l'acide oxalique, donne au contraire des résultats favorables.

Etude de l'Hydrolyse du formylsuccinate d'éthyle par l'acide oxalique

Dans un ballon, on dissout 15 gr. d'acide oxalique dans 500 gr. d'eau. On porte la solution à l'ébullition, puis on

ajoute 100 gr. de formylsuccinate d'éthyle. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant à reflux, relié à sa partie supérieure, par un tube de dégagement recourbé, avec un réfrigérant descendant. Celui-ci pénètre par son extrémité inférieure dans un ballon à tubulure latérale bien bouché. La tubulure latérale est connectée avec un tube abducteur de gaz, débouchant dans une éprouvette à gaz graduée. Celle-ci plonge dans une cuve d'eau salée. Grâce à ce dispositif, on peut suivre le développement de l'hydrolyse, par la mesure du volume de gaz carbonique dégagé. L'équation, qui exprime la transformation du formylsuccinate d'éthyle, est la suivante :



C'est la fonction éther sel en position β par rapport à la fonction aldéhydique qui correspond au départ de gaz carbonique. On fait usage d'eau salée, pour diminuer la solubilité du gaz carbonique. L'emploi de deux réfrigérants, l'un à reflux et l'autre descendant, permet à volonté de faire refluer l'alcool et la vapeur d'eau condensés vers le ballon ou de recueillir ces liquides dans le ballon à tubulure latérale.

Les déterminations sont faites dans les conditions suivantes :

Toutes les demi-heures, on fait condenser l'alcool dans le ballon à tubulure latérale pendant 6 minutes.

On prend, comme vitesse, la moyenne du dégagement gazeux de la demi-heure rapporté à dix minutes.

On représente l'ensemble des déterminations par la courbe des vitesse d'hydrolyse (figure 4) établie en portant les temps en abscisses et les nombres de cc de gaz dégagés pendant 10 minutes en ordonnées.

La vitesse d'hydrolyse, faible à l'origine, passe par un

Nombre
de cc
de CO_2
dégagés
en 10'

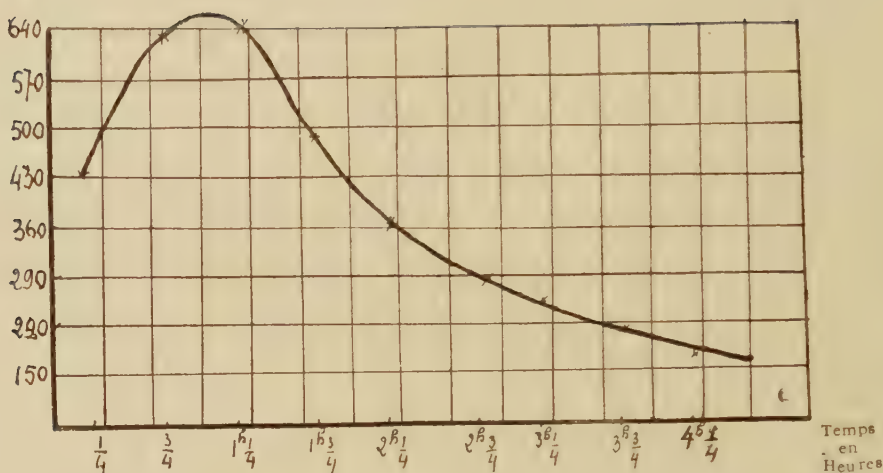


Figure 4

Hydrolyse de 100 gr. de formylsuccinate d'éthyle par 500 gr. d'eau et 15 gr. d'acide oxalique, courbe de vitesse d'hydrolyse en fonction du temps. La vitesse d'hydrolyse est exprimée par le nombre de cc dégagés, en moyenne, pendant 10 minutes, dans l'intervalle de temps considéré

maximum au bout d'une heure, puis elle diminue constamment.

L'élimination de l'alcool accroît sensiblement la vitesse d'hydrolyse ; ainsi que le prouvent deux essais faits dans les mêmes conditions, à cette différence près, que dans un essai, on chasse l'alcool et que dans l'autre on ne le chasse pas. Les résultats de ces essais sont représentés par une courbe (figure 5) établie en prenant les temps en abscisses, et les volumes de gaz carbonique dégagés en ordonnées.

On observe également, qu'après l'élimination de l'alcool, la vitesse de l'hydrolyse s'accroît brusquement et que le dégagement de gaz carbonique dans les dix minutes qui suivent l'élimination de l'alcool est toujours supérieur au dégagement gazeux dans les dix minutes, qui précèdent l'élimination de l'alcool.

La vitesse d'hydrolyse n'augmente pas beaucoup, quand

Volumes
de Gaz
dégagés

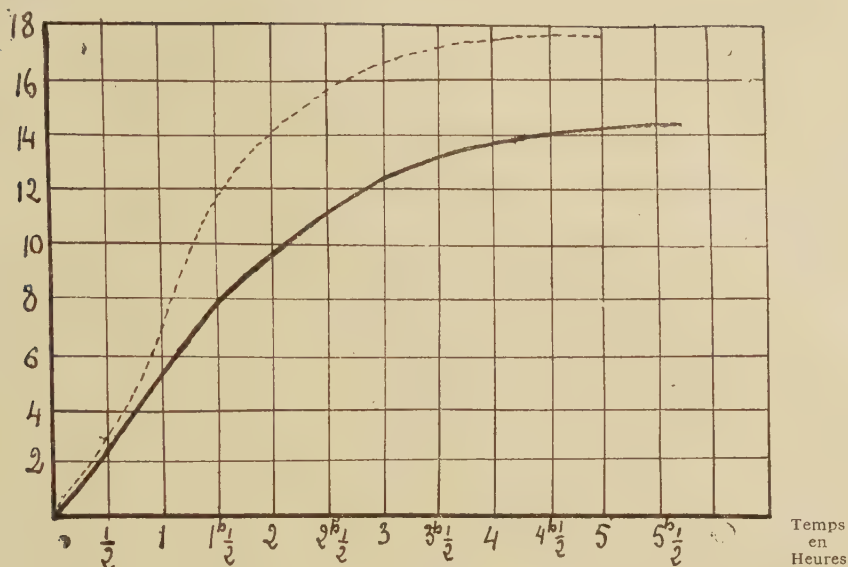


Figure 5

Hydrolyse de 100 gr. de Formylsuccinate d'éthyle, par 500 gr. d'eau et 15 gr. d'acide oxalique. Trait plein : Essai sans élimination d'alcool. Courbe du dégagement gazeux total, en fonction du temps. Trait discontinu : Essai avec élimination d'alcool. Courbe du dégagement gazeux total, en fonction du temps. L'unité de volume est de 600 cc.

la proportion d'acide oxalique est sensiblement accrue au delà d'une certaine valeur. — Ainsi, lorsque la quantité d'acide oxalique employée, pour 100 gr. de formylsuccinate d'éthyle et 500 gr. d'eau passe de 15 gr. à 24 gr. la vitesse est seulement accrue de 6 %.

Comme conclusion, à ces diverses déterminations et à ces remarques, on adopte les conditions de préparation suivantes :

Pour 100 gr. de formylsuccinate d'éthyle à transformer par hydrolyse, en acide aldéhyde succinique, on utilise 500 gr. d'eau et 15 gr. d'acide oxalique ; l'alcool est éliminé au fur et à mesure de sa formation. La durée de l'hydrolyse est de six heures.

Isolement de l'acide aldéhyde succinique

On précipite l'acide oxalique, dans la liqueur résultant de l'hydrolyse, par une solution titrée d'acétate de calcium, préparée comme suit :

A 300 gr. d'acide acétique, on ajoute trois fois son poids d'eau et du carbonate de calcium en excès. On filtre la solution. On détermine le titre, en évaporant 10^{cc} et en pesant le résidu sec, après dessiccation jusqu'à poids constant, dans une étuve à 100°. On ajoute, en même temps, que la solution titrée d'acétate de calcium, du noir animal pour produire la décoloration de la liqueur traitée. On sépare, par essorage, l'oxalate de calcium formé. On soumet ensuite, le filtrat chauffé au bain marie, à l'évaporation dans le vide. On élimine ainsi l'eau et l'acide acétique. — Le résidu est repris par 100^{cc} d'éther, pour séparer un peu de sels de calcium et d'acide succinique.

On évapore l'éther, de la solution éthérée d'acide aldéhyde succinique et on soumet l'acide aldéhyde succinique à la distillation. L'élimination de l'éther est faite dans le ballon même où se pratique la distillation. La solution éthérée, est introduite peu à peu, par une ampoule à robinet, dans le ballon à distiller chauffé au bain marie.— L'acide aldéhyde succinique passe à 142-143° sous 15^{mm} au lieu de 134-136° sous 14^{mm} (Harries et Alefeld, *Berichte* t. 42, p. 163).

Le rendement en acide aldéhyde succinique distillé est de 45 %.

Formation d'acide succinique

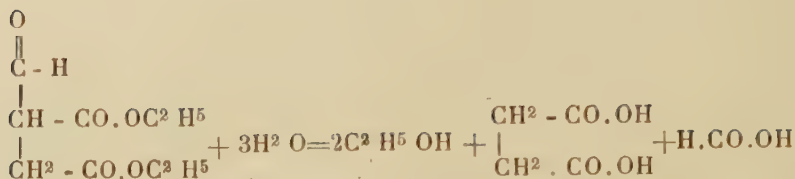
La formation d'acide succinique conjointement à celle de l'acide aldéhyde succinique, dans l'hydrolyse du for-

mylsuccinate d'éthyle, est mise en évidence de la manière suivante :

On épuise par une petite quantité d'eau bouillante le résidu, que l'on obtient, en traitant le produit d'évaporation de la liqueur d'hydrolyse par l'éther. L'existence de ce résidu a été mentionnée, au sujet de l'isolement de l'acide aldéhyde succinique. L'eau chaude d'épuisement, laisse déposer par refroidissement, de l'acide succinique, que l'on purifie, par plusieurs cristallisations successives. Cet acide est identifié, par son point de fusion, avec un échantillon d'acide succinique chimiquement pur. Les deux corps, comme leur mélange, fondent à 184°.

La formation de l'acide succinique ne peut être attribuée à l'hydrolyse du succinate d'éthyle existant, dans le formylsuccinate d'éthyle traité, parce que le formylsuccinate d'éthyle employé est entièrement soluble dans une solution de carbonate de potasse à 25 % : ce qui ne serait pas le cas s'il renfermait du succinate d'éthyle. D'ailleurs le formylsuccinate d'éthyle distillé, donne par hydrolyse autant d'acide succinique que le formylsuccinate d'éthyle non distillé. Le résidu de l'acide aldéhyde succinique brut, insoluble dans l'éther, contient 60 % au minimum d'acide succinique. La distillation donne, en effet, 51 % d'anhydride succinique. Ce corps, après cristallisation dans le benzène, est identifié par son point de fusion 119° avec un échantillon d'anhydride succinique pur.

Le poids du résidu insoluble dans l'éther est environ 20 % de l'acide aldéhyde brut obtenu par évaporation de la liqueur d'hydrolyse. Il en résulte que la production d'acide succinique correspond à une transformation d'environ 12 % du formylsuccinate d'éthyle traité. Cette transformation est représentée par l'équation :



Ce dédoublement qui s'accomplit normalement en milieu alcalin, n'est pas complètement supprimé en milieu acide.

En résumé, l'hydrolyse du formylsuccinate d'éthyle, en milieu oxalique, donne un produit brut d'évaporation, qui, traité par l'éther, laisse un résidu insoluble de 20 %. Ce résidu contient au moins 60 % d'acide succinique. En distillant la portion du produit d'évaporation, soluble dans l'éther, on recueille 45 % d'acide aldéhyde succinique et il reste dans le ballon une masse de produits de condensation et de goudrons correspondant environ à 30 % de formylsuccinate d'éthyle.

L'hydrolyse du formylsuccinate d'éthyle, par l'eau sous pression, selon la méthode de Wislicénus, Böklen et Reuthe, permet de préparer l'acide aldéhyde succinique dans des conditions analogues de rendement, ainsi qu'il a été mentionné dans l'étude bibliographique.

On obtient l'acide aldéhyde succinique, à partir de l'acide aconique, selon la méthode de Von Ungern Sternberg avec un rendement de 50 % : mais on verra ultérieurement que la transformation de l'acide itaconique en acide aconique, n'est réalisée, qu'avec un rendement de 60 %, tandis que la transformation du succinate d'éthyle en formylsuccinate d'éthyle se fait quantitativement.

Le succinate d'éthyle est aussi plus accessible que l'acide itaconique.

Au point de vue de la facilité, comme à celui du rendement, la méthode de préparation de l'acide aldéhyde

succinique par hydrolyse du formylsuccinate d'éthyle l'emporte sur la méthode de Von Ungern Sternberg et Frankenstein consistant dans l'hydrolyse de l'acide aconique. Ce second procédé est d'ailleurs particulier, alors que le premier est général.

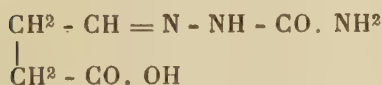
Propriétés et dérivés de l'acide aldéhyde succinique liquide

L'acide aldéhyde succinique est très soluble dans l'eau. Il jouit à la fois, de propriétés aldéhydiques et de propriétés acides comme l'ont reconnu les divers auteurs qui ont déjà étudié ce corps.

L'acide aldéhyde succinique réagit sur le réactif de Schiff, en donnant une coloration violette comme l'a indiqué Von Ungern Sternberg; il réduit immédiatement à froid, une solution de nitrate d'argent ammoniacal en présence d'une goutte de potasse comme l'ont déjà mentionné Von Ungern Sternberg d'une part, Harries et Alefeld d'autre part; il réduit aussi la liqueur de Fehling, à chaud, comme l'ont noté les divers auteurs.

Dérivés de la fonction aldéhydique

1° Semicarbazone.



3 gr. 9 de chlorhydrate de semicarbazide sont dissous dans 11 gr. d'une solution d'acétate de soude environ 4 N.

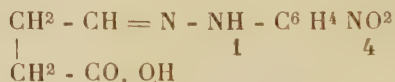
On ajoute ensuite 3 gr. d'acide aldéhyde succinique récemment distillé. Le chlorhydrate de semicarbazide, est en excès d'environ 15 % par rapport à l'acide aldéhyde

succinique. On agite vivement le mélange. La semicarbazone se forme rapidement; on l'essore et on l'a fait cristalliser dans l'alcool. — On obtient ainsi des cristaux blancs peu solubles dans l'éther et dans le benzène, un peu plus solubles dans l'alcool. La semicarbazone de l'acide aldéhyde succinique, fond à 194-195° avec légère décomposition, au lieu de 177-178°. (Harries et Alefeld). Le point de fusion est déterminé par chauffage très rapide sur bain de mercure; ainsi qu'il convient pour un corps qui se décompose par action de la chaleur.

Le point de fusion instantanée par projection sur le bloc Maquenne est 220°.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,0524	V : 12,25 à 20°	Hcor : 750
	Trouvé	Calculé pour C ⁵ H ⁹ O ³ N ³	
N%	26,8	26,4	

2° *Paranitrophénylhydrazone de l'acide aldéhyde succinique*



A 2 gr. 5 de paranitrophénylhydrazine, on ajoute six fois son poids d'acide acétique. On tiédit vers 30-40° et on verse ensuite 1 gr. 5 d'acide aldéhyde succinique. La formation de la paranitrophénylhydrazone est très rapide. On l'essore et on la dissout à chaud dans l'alcool à 95°. La solution alcoolique est filtrée à chaud; les cristaux de paranitrophénylhydrazone, apparaissent par refroidissement. Ils se présentent la forme de tablettes. Ils sont peu solubles dans l'éther. Ils fondent à 180-181° au lieu de 175° (Alefeld, *Berichte*, t. 42, p. 1426) et de 174° (Langheld, *Berichte*, t. 42, p. 2371).

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,0855	V : 13 ^{cc} , à 22°	Hcor : 746
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ O ⁴ N ²	
N%	17,5	17,7	

3° Oxime de l'acide aldéhyde succinique

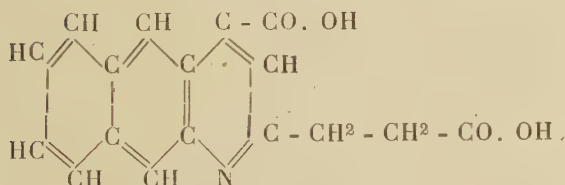


On dissout respectivement 3 gr. 3 de chlorhydrate d'hydroxylamine et 3 gr. 10 de carbonate de potasse dans le minimum d'eau, au bain marie. On mélange les deux solutions et on ajoute 4 gr. d'acide aldéhyde succinique. Le chlorhydrate d'hydroxylamine est en excès de 20 % par rapport à l'acide aldéhyde succinique. On évapore l'eau dans un dessiccateur à acide sulfurique où l'on fait le vide. Le résidu sec est repris par l'éther ; on sépare ainsi l'oxime du chlorure de potassium. L'éther est éliminé dans un dessiccateur où l'on fait ensuite le vide. On fait cristalliser l'oxime dans l'acétate d'éthyle absolu. On obtient ainsi des cristaux blancs fondant à 102-103°.

Von Ungern Sternberg (*Inaugural Dissertation*, Königsberg 1904, p. 31) n'était pas parvenu à préparer l'oxime.

Analyse :	Substance : 0,1066.	V : 11 ^{cc} 4 à 20°	Hcor : 747,7
	Trouvé	Calculé pour C ⁴ H ⁷ NO ³	
N %	12,2	12,0	

4° Acide Naphtocinchoninyl-propionique



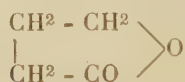
Cet acide se forme, dans l'action de l'acide aldéhyde succinique sur l'acide pyruvique et la β naphtylamine.

On dissout 5 gr. 72 de β naphtylamine dans 50 gr. d'alcool absolu et on ajoute successivement à cette solution 3 gr. 5 d'acide pyruvique et 4 gr. d'acide aldéhyde succinique. On

chauffe la solution au bain marie, pendant deux heures. L'acide naphtocinchoninyl-propionique formé cristallise. On l'essore. On le dissout à chaud, dans le mélange constitué par 1 partie d'acide formique et 2 parties 5 d'eau. Il est plus soluble dans ce mélange que dans l'alcool. On obtient à froid des paillettes micacées, jaunes, à reflet soyeux. On n'observe pas de point de fusion avant 260°.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,2230	V : 9 8 à 22°	Hcor : 740
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ¹³ O ⁴ N	
N %	4,9		4,7

5° Butyrolactone



La réduction de l'acide aldéhyde succinique par l'amalgame de sodium en liqueur acide, engendre la butyrolactone ainsi que l'avaient déjà constaté Perkin Junior et Sprankling (*Chem. Soc.*, t. 75, p. 16). Von Ungern Sternberg n'est pas parvenu à réduire l'acide aldéhyde succinique en butyrolactone (*Inaugural Dissertation*, Königsberg 1904, p. 33).

8 gr. d'acide aldéhyde succinique, en solution dans 8 gr. d'eau sont traités par 5 gr. d'acide acétique dilués préalablement avec 5 gr. d'eau et par 45 gr. d'amalgame de sodium à 4%. Les additions indiquées d'acide acétique et d'amalgame de sodium sont répétées ainsi, 9 fois de suite dans l'intervalle de trois heures environ. La liqueur doit rester constamment acide. Après la dernière addition, la réaction est abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures. On décante le mercure régénéré, que l'on lave. On réunit les eaux de lavage, à la solution principale. On additionne cette solution, de 10^{cc} d'acide chlorhydrique

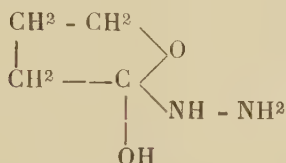
et on la chauffe, pendant une heure au bain marie. Après refroidissement, on la sature de sulfate d'ammonium et on l'épuise à l'éther. La solution éthérée, lavée par un peu de solution de carbonate de potasse pour enlever l'acidité restante ; est ensuite séchée sur du sulfate de soude, puis filtrée.

L'éther est éliminé et on obtient un résidu de 2 gr., qui distillé donne 1 gr. 7 de butyrolactone passant à 84° sous 12^m/m.

La réduction de l'acide aldéhyde succinique en butyrolactone s'est donc faite, avec un rendement de 25 % environ.

Action de l'hydrate d'hydrazine sur la butyrolactone

Hydrazinobutyrolactone



Pour 1 gr. 5 de butyrolactone, on emploie 1 gr. d'hydrate d'hydrazine, soit un excès de 20 %.

On effectue la réaction, dans un petit cristalliseur. On chauffe la masse au bain marie, jusqu'à ce que le produit soit bien sec. L'hydrazinobutyrolactone forme, même à chaud, de belles aiguilles. On la fait cristalliser dans l'acétate d'éthyle absolu additionné, d'un peu d'alcool absolu. La solution est filtrée à chaud. Les cristaux s'assemblent, par refroidissement, en prenant l'aspect de feuilles de fougères. Ces cristaux fondent à 93°.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,0945	V : 20 ^{cc} , 1 à 19°	Hcor : 735
	Trouvé	Calculé pour C ⁴ H ¹⁰ O ² N ²	
N %	24	23, 8	

La réaction de caractérisation des lactones, par les produits d'addition qu'elles donnent, avec l'hydrazine, a été trouvée par MM. EE. Blaise et Luttringer. (Comptes-Rendus de l'Académie, p, 790 à 792).

Dérivé de la fonction acide de l'acide aldéhyde succinique Sel de calcium

On dissout 2 gr. 7 d'acide aldéhyde succinique dans 20 gr. d'eau et on ajoute 1 gr. 5 de carbonate de calcium. On chauffe au bain marie, pendant trois heures ; on filtre la solution du sel de calcium de l'acide adéhyde succinique. On évapore l'eau dans un dessiccateur, où l'on fait le vide. Le sel de calcium ne cristallise pas bien ; on le reprend par très peu d'eau, et on le précipite sous une forme grenue, par addition d'alcool. Le sel de calcium est lavé sur filtre avec un peu d'eau ; il est mis à sécher dans un dessiccateur à acide sulfurique.

Analyse : Substance : 0,4085 Eau de cristallisation : 0,0513
Ca SO⁴ : 0,2042

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O ⁶ Ca. 2H ² O
Ca %	14,7	14,4
H ² O %	12,6	12,9

Dérivé intéressant les fonctions aldéhyde et acide de l'acide aldéhyde succinique. Phénylhydrazide-phenyl- hydrazone de l'acide aldéhyde succinique.

On fait réagir à froid 4 gr. 3 de phénylhydrazine, sur 4 gr. d'acide aldéhyde succinique. Au bout de 24 heures, on agite dans une ampoule, le produit de la réaction avec 20 gr. d'une solution de carbonate de soude à 20 %. Il se forme deux couches. On épuise à l'éther la phénylhydrazide-phénylhydrazone de l'acide aldéhyde succinique

insoluble dans la solution carbonatée. Par évaporation de l'éther on obtient le produit qu'on essore, et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Les cristaux blancs, fondent à 182°. Les divers auteurs, qui ont déjà obtenu ce corps, ont indiqué les points de fusion suivants :

Perkin Junior et Sprankling.....	191-192°
Von Ungern Sternberg.....	182°
Wilhelm Wrslicenus, Emil Böklen et Félix Reuthe.	188-189°
Harriès et Alefeld.....	190°

Nous ferons remarquer que les données relatives au dosage d'azote de ce corps, dans la dissertation de Von Ungern Sternberg, p. 30, sont inexates ; elles correspondraient à un pourcentage d'azote de 41,1 % et non de 19,65 comme il est écrit ; le pourcentage d'azote pour $C^{16}H^{18}N^4O$ étant de 19,85.

II. Polymérisation de l'acide aldéhyde succinique

L'acide aldéhyde succinique liquide, se solidifie en donnant un polymère. Nous ferons tout d'abord l'étude de ce polymère ; puis nous exposerons la discussion que MM. Blaise et Carrière, ont eue avec M. Harriès, au sujet de la constitution de ce corps.

On fait cristalliser dans l'eau, le corps solide provenant de la transformation de l'acide aldéhyde succinique liquide, On obtient ainsi des cristaux blancs, fondant à 167° par chauffage rapide sur bain de mercure. Par opposition avec

l'acide aldéhyde succinique liquide, le nouveau corps est peu soluble dans l'éther et dans l'acétate d'éthyle. L'analyse du produit solide, montre qu'il a, la même composition, que l'acide aldéhyde succinique.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1977	CO ² : 0,3420	H ² O : 0,1054
	Trouvé	Calculé pour C ⁴ H ⁶ O ³	
C %	47,1	47,0	
H %	6	5,9	

Titrage acidimétrique :

Substance : 1,0934 Nombre de cc de Na OH N : 21^{cc},3

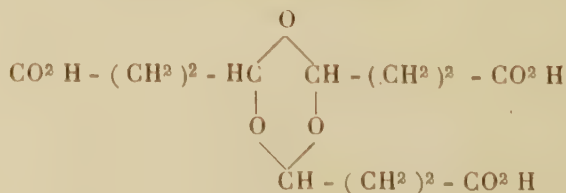
Poids moléculaire du corps supposé monomère :	Trouvé	Calculé pour C ⁴ H ⁶ O ³
	102,6	102

Pour vérifier que le corps solide est un polymère, on en fait la cryoscopie dans l'acide acétique.

Déterminations cryoscopiques

I. Substance 1.0528	Acide acétique : 28 gr. 4965
Abaissment du point de congélation : 0,48	
II. Substance : 0,7541	Acide acétique : 29 gr. 300
Abaissment du point de congélation : 0,32	
Trouvé	Calculé pour (C ⁴ H ⁶ O ³) 3
I	II
Poids moléculaire : 305,5	313
	306

Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, le polymère de ce composé aldéhydique, est un trimère que l'on peut représenter par la formule de constitution :



Propriétés du Trimère

Les propriétés du corps concordent bien avec cette formule développée. Il a été déjà mentionné, que le polymère est moins soluble dans l'éther et dans l'acétate d'éthyle, que l'acide aldéhyde succinique liquide.

La solution aqueuse d'acide aldéhyde succinique trimérisé, réagit vivement sur le bicarbonate de soude, manifestant des propriétés acides.

Par contre, à froid, les propriétés aldéhydiques sont masquées ; la solution du trimère ne réagit pas sur le réactif de Schiff : ne donne plus rapidement de semicarbazone, de paranitrophénylhydrazone, d'oxime ; ne décolore pas immédiatement le permanganate de potasse, ne réduit pas aussitôt le nitrate d'argent ammoniacal.

En solution à froid, le trimère donne cependant à la longue, les réactions de l'acide aldéhyde succinique monomère, parce qu'il se produit une dépolymérisation.

La liqueur de Fehling est réduite, parce qu'à chaud, la chaîne s'ouvre en engendrant le monomère.

Le trimère chauffé, se transforme en monomère qui distille, et pour une faible part, en un produit de condensation, qu'on décrira dans le paragraphe suivant.

Le passage, du trimère au monomère est donc très facile à effectuer, notamment par chauffage et la formule de constitution rend bien compte de cette propriété importante, parce que la cyclisation est réalisée par les atomes d'oxygène.

Le trimère, présente une grande stabilité, en milieu anhydre, à la température ordinaire. Ainsi, un échantillon de polymère dissous dans l'acide acétique, pour des déterminations cryoscopiques, s'est précipité, au bout d'un mois, sans avoir subi aucune altération.

Discussion sur les relations, entre les formes solide et liquide de l'acide aldéhyde succinique

On rappellera, à ce sujet, que Frankenstein (*Inaugural Dissertation*, Königsberg 1899, p. 41) qui avait observé les deux formes, n'avait donné aucune relation.

Pour Von Ungern Sternberg (*Inaugural Dissertation*, Königsberg 1904, p. 8), la forme solide est la forme pure ; le produit reste liquide s'il renferme des impuretés.

Pour Harriès et Hinimelmann (*Berichte*, t. 42, p. 166-167) le corps solide est un polymère et c'est un dimère.

Dans une note parue aux *Comptes-rendus de l'Académie*, t. 154, p. 1173), nous avons fait connaître quelques uns des résultats, dans l'étude de l'acide aldéhyde succinique et nous avons opposé à l'affirmation d'Harriès et d'Himmelmann concernant le polymère, cette autre affirmation que le corps solide était un trimère.

Harriès a maintenu son résultat, dans une communication intitulée : « *Sur la Connaissance de l'Acide Aldéhyde* » (*Berichte*, t. 45, p. 2583 à 2585).

A la suite de cette note, nous avons préparé de l'acide aldéhyde succinique, à partir de l'acide aconique, par la méthode de Von Ungern Sternberg. Harriès avait également employé de l'acide aldéhyde succinique de cette provenance, pour les essais sur lesquels il avait basé sa réfutation. Nous avons obtenu ainsi le même acide aldéhyde succinique, que celui qui se formait par hydrolyse du formylsuccinate d'éthyle, par une solution aqueuse étendue d'acide oxalique.

Deux échantillons des polymères préparés par les deux méthodes fondaient à 167° et leur mélange fondait aussi au même point.

En conséquence, M. Blaise a demandé à M. Harriès, de procéder à un échange de produits.

Nous avons identifié le produit reçu, avec celui que nous avons obtenu par condensation de deux molécules d'acide aldéhyde succinique avec élimination d'une molécule d'eau et qui est décrit dans le paragraphe suivant. Les deux corps avaient le même point de fusion 147° et leur mélange fondait au même point. L'analyse montra la même composition centésimale, tandis que la différence entre les % de carbone de ce corps et de l'acide aldéhyde succinique est de 4,6 %.

Analyse : Substance : 0,1078		CO ² : 0,2055	H ² O : 0,0578
	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O ⁵ et pour C ⁴ O ⁶ O ³	
C %	52	51,6	47
H %	6	5,5	5,9

M. Harriès a reconnu l'exactitude de cette conclusion, en indiquant qu'il y avait eu erreur dans son envoi.

Nous ferons remarquer, que le produit de condensation C⁸ H¹⁰ O⁵, a été mentionné pour la première fois, dans notre note aux *Comptes-Rendus de l'Académie*, t. 154, p. 1173, et que si M. Harriès avait déjà obtenu ce corps, il n'avait pas publié ce résultat.

M. Harriès, a alors envoyé un second échantillon, que nous avons reconnu être identique au polymère déjà obtenu, les deux corps fondaient au même point 167° et leur mélange fondait aussi à 167° . M. Harriès a trouvé, comme point de fusion de ce corps, $148-149^{\circ}$. La différence est due, à ce que nous prenions le point de fusion par chauffage très rapide, d'une parcelle sur bain de mercure ainsi qu'il convenait pour une substance qui se dépolymérisait par action de la chaleur, tandis que M. Harriès déterminait le point de fusion, par chauffage lent, en tube capillaire, dans un bain liquide.

La cryoscopie, a prouvé une fois de plus, que le polymère était un trimère.

**Détermination cryoscopique du 2^{me} Echantillon
de Monsieur Harriès**

Substance : 0,5402	Acide acétique : 19 gr. 7445
Abaissement crioscopique : 0,345	
Trouvé	Calculé pour (C ⁴ H ⁶ O ³) 3
Poids moléculaire : 309	306

Nous ferons observer, que, M. Harriès a utilisé dans ses déterminations cryoscopiques, des concentrations si faibles, qu'elles correspondaient à des abaissements de l'ordre de 0°,15.

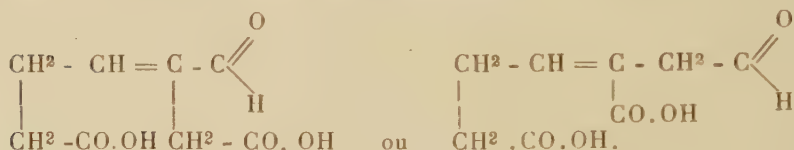
D'après les données publiées par M. Harriès (*Harriès et Himmelmann, Berichte*, t. 42, p. 166 et *Harriès Berichte*, t. 45, p. 2585), on trouve que la différence théorique, calculée entre l'abaissement cryoscopique donné par le dimère supposé et celui correspondant au trimère est en moyenne de 0°,05, en faisant cependant abstraction de deux déterminations pour lesquelles, l'abaissement constaté, n'est que 0°,065 et 0°,072. La détermination des poids moléculaire, dans de telles conditions, n'est pas précise. Cette réfutation et cette discussion ont fait l'objet d'une note aux *Comptes-Rendus de l'Académie*, t. 156, p. 239, publiée par MM. E. Blaise et E. Carrière.

Il est une autre affirmation d'Harriès et Alefeld (*Berichte*, t. 42, p. 160), que nous ne pouvons confirmer. Ces auteurs déclarent que : « L'acide cristallisé possède, à l'exception de la solubilité, toutes les propriétés de l'acide aldéhyde liquide, mais qu'il se montre plus stable vis-à-vis de l'oxygène de l'air ». On a déjà mentionné, en opposition avec cette affirmation, qu'à froid : la solution du polymère ne possède pas de propriétés aldéhydiques ; le polymère a besoin d'être dépolymérisé par chauffage ou par hydrolyse pour retrouver ces propriétés.

Nous aurons également l'occasion de montrer, au sujet

A froid, la dissolution dans la soude est lente ; mais elle est assez rapide au bain marie.

Le produit de condensation, d'après les résultats analytiques résulte de l'association de deux molécules d'acide aldéhyde succinique, avec élimination d'une molécule d'eau. On peut concevoir que cette élimination d'eau, se fasse aux dépens des deux molécules, en créant une liaison éthylnique. Le produit de condensation serait alors représenté par une de ces deux formules :



L'étude des propriétés du corps montre, que cette hypothèse ne peut être admise. La solution du corps ne jouit pas de propriétés éthylniques ; elle ne décolore pas la solution de permanganate de potasse. Les formules précédentes, dans lesquelles les atomes de carbone sont liés entre eux, ne permettent pas non plus d'expliquer le facile dédoublement du corps par hydrolyse.

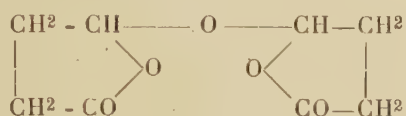
La formule de constitution qui ne contiendra point de liaison éthylnique devra représenter les propriétés caractéristiques du corps, qui sont les suivantes : Le produit de condensation, dissous, ne réagit pas sur le bicarbonate ; il ne colore pas le réactif de Schiff il ne donne pas immédiatement de semicarbazone, mais à la longue, par suite de l'hydrolyse, il apparaît la semicarbazone de l'acide aldéhyde succinique.

L'alcool éthylique absolu contenant 4 ⁰/₁₀₀ d'acide chlorydrique produit, de même, le dédoublement du corps en aldéhyde éther succinique, que l'on caractérise par sa semicarbazone. On rappellera, également, que conformément au titrage acidimétrique, une molécule du corps s'unit à

deux molécules de soude caustique, très lentement à froid, rapidement à chaud.

Cet ensemble de propriétés dénote que les fonctions acide et aldéhyde sont masquées ; qu'elles sont engagées dans une chaîne fermée, qui doit pouvoir facilement s'ouvrir par hydrolyse.

On est amené ainsi à représenter le produit de condensation, par la formule développée suivante :



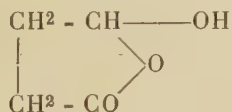
Le produit de condensation est donc l'oxyde de l'oxybutyrolactone.

Cette formule rend bien compte, des propriétés du corps.

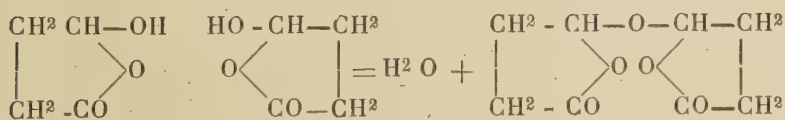
La chaîne lactonique s'ouvre par hydrolyse, en même temps que la scission des deux chaînes unies par l'oxygène se produit ; ainsi les deux fonctions aldéhyde et acide, se trouvent libérées et l'acide aldéhyde succinique engendré.

Ce produit de condensation apparaît donc, comme étant un dérivé de la forme oxylactonique de l'acide aldéhyde succinique.

L'acide aldéhyde succinique peut exister, en effet, sous sa forme tautomère, l'oxybutyrolactone :



Le produit de condensation, résulte de l'élimination d'une molécule d'eau, entre deux molécules d'oxybutyrolactone :



Nous avons recherché, par des déterminations physiques, si normalement, l'acide aldéhyde succinique n'existe pas sous sa forme tautomère oxy lactonique.

A cet effet, nous avons déterminé le volume moléculaire de l'acide aldéhyde succinique liquide et en solution, dans l'eau. Les déterminations faites au pycnomètre, sont naturellement rapportées au vide.

Dans l'un et l'autre cas, le volume moléculaire trouvé est 79,7.

Par application des modules des volumes moléculaires à la formule :



On a les résultats théoriques suivants :

<i>Acide aldéhyde succinique liquide</i>		<i>Acide aldéhyde succinique en solution</i>	
4C.....	$4 \times 9,9 = 39,6$	4C.....	$4 \times 9,9 = 39,6$
5H.....	$5 \times 3,1 = 15,5$	5H.....	$5 \times 3,1 = 15,5$
2O doublem. liés	$2 \times 5,5 = 11$	2O doublem. liés	$5 \times 5,5 = 11$
OH.....	0,4	OH.....	0,4
Covolume d'un liquide pur	26,2	Covolume d'un corps en solution aqueuse.....	12,4
Volume moléculaire théorique.....	92,7	Volume moléculaire théorique.....	78,9

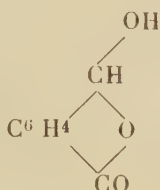
L'acide aldéhyde succinique liquide, représenterait donc le corps à l'état de molécules associées, ce qui est un fait qui se produit fréquemment.

D'autre part, en solution aqueuse, la concordance est bonne entre le volume théorique, calculé d'après la formule de l'acide aldéhyde succinique et le volume moléculaire déterminé expérimentalement.

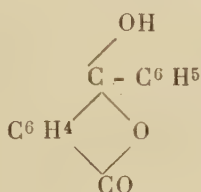
L'acide aldéhyde succinique, ne paraît donc pas, se trouver normalement, sous sa forme tautomère oxy lactonique.

On rappellera, à ce sujet, qu'il existe des acides aldéhy-

des ou cétoniques de la série benzénique, présentant cette forme tautomère oxy lactonique ; c'est le cas notamment de l'acide orthophtalaldéhydrique :



et de l'acide benzophénone orthocarbonique :



Partie expérimentale

Action du chlorhydrate de semicarbazide sur l'oxyde de l'oxybutyrolactone

A 5 gr. de chlorhydrate de semicarbazide dissous dans 15 gr. d'une solution d'acétate de soude 4 N, on ajoute 2 gr. d'oxyde d'oxybutyrolactone. Par hydrolyse, au bout de plusieurs jours, il se forme une semicarbazone qu'on essore et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. On l'identifie avec la semicarbazone de l'acide aldéhyde succinique, par le point de fusion $F = 195^{\circ}$.

Action de l'alcool sur l'oxyde de l'oxybutyrolactone

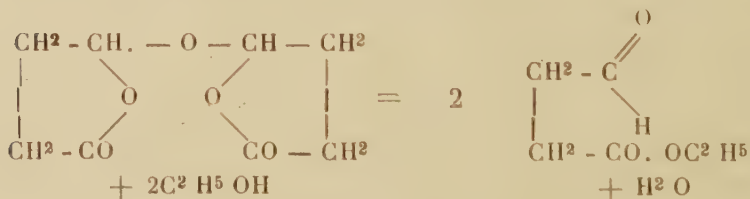
A 3 gr. d'oxyde d'oxybutyrolactone, on ajoute 6 gr. d'alcool absolu, contenant 0 gr.5 d'acide chlorhydrique qui ont été introduits dans l'alcool sous forme gazeuse.

On abandonne les produits en réaction, cinq jours à froid, puis on élimine l'alcool et l'acide chlorhydrique par distillation. La majeure partie du produit obtenu passe à 86° sous 16 m/m. C'est l'aldéhyde éther succinique que l'on caractérise, par la formation de sa semicarbazone.

On fait cristalliser cette semicarbazone dans l'alcool et on l'identifie avec la semicarbazone de l'aldéhyde éther succinique. Les deux semicarbazones et leur mélange ont le même point de fusion $F = 135^\circ$.

On obtient, également, à la distillation, un peu d'éther acétal succinique $C^2 H^5 O, CO, CH^2 - CH^2 - CH (O C^2 H^5)^2$ passant à 103-104 sous 16 m/m.

Ainsi donc l'action de l'alcool sur l'oxyde de l'oxybutyrolactone donne de l'éther aldéhyde succinique et de l'éther acétal succinique comme celle de l'alcool sur l'acide aldéhyde succinique lui-même. Cette action de l'alcool sur l'acide aldéhyde succinique fera l'objet du Chapitre III de cette II^{me} Partie. La formation de l'aldéhyde éther succinique à partir du produit de condensation est représentée par l'équation :



Action de la soude sur l'oxyde d'oxybutyrolactone

A 3 gr. d'oxyde d'oxybutyrolactone, on ajoute la quantité théorique de soude $\frac{N}{2}$ soit 64^{cc} 5. On chauffe vingt minutes au bain marie. L'alcali est absorbé, en ouvrant la chaîne lactonique : comme il a été constaté dans le titrage acidimétrique. On neutralise la soude, par la quantité théorique d'acide sulfurique $\frac{N}{4}$ soit 64^{cc} 5. On ajoute 3 gr. 6

de chlorhydrate de semicarbazide et 15 gr. de solution d'acétate de soude 4 N. Il se forme une semicarbazone qu'on essore et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. Cette semicarbazone fond à 220-215° ; elle n'est pas encore très pure ; elle contient un peu de semicarbazone de l'acide aldéhyde succinique. Pour éliminer cette dernière semicarbazone, on pratique deux lavages avec un peu d'alcool bouillant ; puis on dissout le produit lavé dans le minimum d'acide formique.

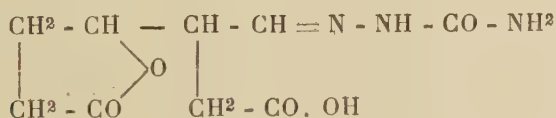
On filtre la solution et au filtrat on ajoute deux fois son volume d'eau. Il faut opérer le plus rapidement possible pour éviter l'hydrolyse de la semicarbazone. La semicarbazone précipite par addition d'eau, on l'essore et on la sèche. On a ainsi une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'alcool même à chaud, plus soluble dans l'acide formique. Elle fond à 225°.

Analyse : Substance : 0,2522 CO₂ : 0,4112 H² O : 0,1243

Dosage d'azote : Substance : 0,0723 V : 11^{cc},4 à 24° Hcor : 734,9

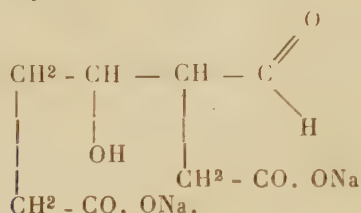
	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹² O ⁵ N ³
C %	44,6	44,4
H %	5,5	5,4
N %	17,5	17,3

D'après les résultats analytiques, la semicarbazone considérée, correspond à un corps, qui peut être envisagé comme provenant du doublement de l'acide aldéhyde succinique, avec élimination d'une molécule d'eau. Comme il n'y a qu'une fonction aldéhydique libre, on est amené à attribuer à la semicarbazone la formule de constitution suivante :

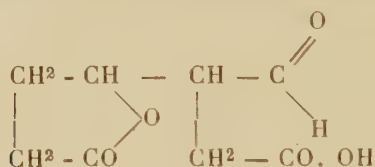


L'explication de la formation de ce corps est la suivante :

Le sel de soude de l'acide succinique, qui prend naissance dans l'action de la soude sur l'oxyde de l'oxybutyrolactone, se trouve en présence d'un excès d'alcali et subit l'aldolisation. Comme produit intermédiaire il se forme le corps :



Lorsqu'on ajoute l'acide sulfurique, on crée la chaîne lactonique et on forme l'acide aldéhyde butyrolactone succinique auquel correspond la semicarbazone analysée.



Cette semicarbazone n'est obtenue, à partir de l'oxyde de l'oxybutyrolactone, qu'avec un rendement de 10 %.

Formation de l'acide aldéhyde butyrolactone succinique à partir de l'acide aldéhyde succinique

Pour vérifier l'exactitude de ces déductions, nous avons cherché à obtenir l'acide aldéhyde butyrolactone succinique, à partir de l'acide aldéhyde succinique lui-même. Nous ne décrirons que quelques-uns des nombreux essais faits à ce sujet et qui portent tant sur l'acide aldéhyde succinique liquide que sur le trimère et tant sur l'emploi de la soude caustique, que sur celui d'un carbonate alcalin comme agent d'aldolisation.

Essai d'aldolisation de l'acide aldéhyde succinique trimère, par la soude

On applique à l'acide aldéhyde succinique trimérisé, les conditions qui viennent d'être décrites au sujet du traitement de l'oxyde de l'oxybutyrolactone par la soude. Comme dans ce cas, l'action de la soude suivie de celle de l'acide sulfurique, conduit à l'obtention de l'acide aldéhyde butyrolactone succinique, que l'on caractérise par la formation de sa semicarbazone fondant à 225°.

La semicarbazone de l'acide aldéhyde butyrolactone succinique est obtenue, à partir de l'acide aldéhyde succinique trimérisé, avec un rendement de 15 %.

La majeure partie du produit ne subit pas l'aldolisation.

Essai d'aldolisation de l'acide aldéhyde succinique liquide, par la soude

En appliquant à l'acide aldéhyde succinique liquide les conditions, déjà décrites, au sujet du traitement de l'oxyde de l'oxybutyrolactone par la soude, on forme un peu d'acide aldéhyde butyrolactone succinique que l'on caractérise par la formation de sa semicarbazone fondant à 225°.

La semicarbazone de l'acide aldéhyde butyrolactone succinique n'est obtenue, à partir de l'acide aldéhyde succinique liquide qu'avec un rendement de 5 %.

La majeure partie du produit ne subit pas l'aldolisation.

Essai d'aldolisation de l'acide aldéhyde succinique liquide, à l'aide du carbonate de potasse

8 gr. de carbonate de potasse, sont dissous dans 16 gr. d'eau. On ajoute à la solution, 4 gr. d'acide aldéhyde succinique rectifié. On fait donc correspondre à une molécule d'acide aldéhyde, une molécule 5 de carbonate de

potasse. Il se produit un vif dégagement de gaz carbonique. On chauffe, la masse en réaction, pendant 3/4 d'heure. On traite, après refroidissement, le produit de la réaction par de l'acide sulfurique, ajouté en léger excès. On épuise la solution par l'éther. Par élimination partielle de l'éther, il se dépose de l'acide aldéhyde succinique trimérisé, qu'on sépare par essorage. Le résidu laissé par l'éther, repris par l'eau, donne avec le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude, la semicarbazone de l'acide aldéhyde butyrolactone succinique. Cette semicarbazone est purifiée par le procédé, déjà indiqué, au sujet de la semicarbazone de l'acide aldéhyde butyrolactone succinique, obtenue à partir de l'oxyde de l'oxybutyrolactone. Le rendement est de 10 %.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1637	CO ₂ : 0,2681	H ² O : 0,0900
<i>Dosage d'Azote :</i>	Substance : 0,0813	V : 12 ^{cc} ,4 à 19°	Hcor = 745,3
	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹² O ⁵ N ³	
C %	44,6		44,4
H %	6,1		5,4
N %	17,4		17,3

IV. — Action du Pentachlorure de phosphore et du chlorure de thionyle sur l'acide aldéhyde succinique

L'action du chlorure de thionyle et du pentachlorure de phosphore, sur l'acide aldéhyde succinique, a conduit à admettre l'existence, d'un second dérivé de la forme oxy-lactonique de l'acide aldéhyde succinique.

Une molécule de chlorure de thionyle, réagit en effet sur une molécule d'acide aldéhyde succinique, pour donner un composé chloré bouillant à 101° sous 15^m/m. Ce produit n'a pas l'odeur piquante des chlorures d'acides ; il ne

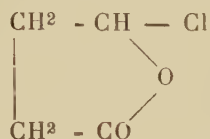
réagit pas avec vivacité sur l'eau, l'alcool, l'aniline, comme le ferait un chlorure d'acide. Il ne colore pas immédiatement le réactif de Schiff, mais seulement après une ébullition préalable de quelques minutes avec l'eau.

Après cette ébullition préalable, il donne avec le chlorhydrate de semicarbazide, la semicarbazone de l'acide aldéhyde succinique.

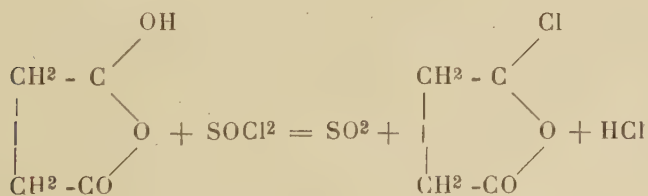
Avec l'alcool, le produit chloré engendre l'éther acétal succinique, comme le fait l'acide aldéhyde succinique.

Ce composé ne possède pas, non plus, de propriétés acides, avant d'avoir été hydrolysé.

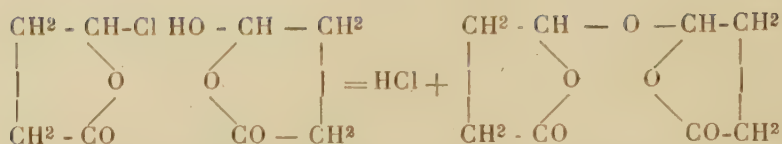
On est amené, par suite de cet ensemble de propriétés, à considérer le corps obtenu, comme étant la chlorobutyrolactone :



La formation de cette lactone chlorée, est représentée par l'équation suivante :



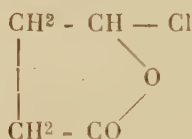
Le chlorure de thionyle, réagit sur la forme oxylactonique de l'acide aldéhyde succinique. A côté de la chlorobutyrolactone, l'action du chlorure de thionyle sur l'acide aldéhyde succinique, engendre aussi une petite quantité d'oxyde d'oxybutyrolactone. La chlorobutyrolactone réagit vraisemblablement sur une seconde molécule d'acide aldéhyde succinique, selon l'équation :



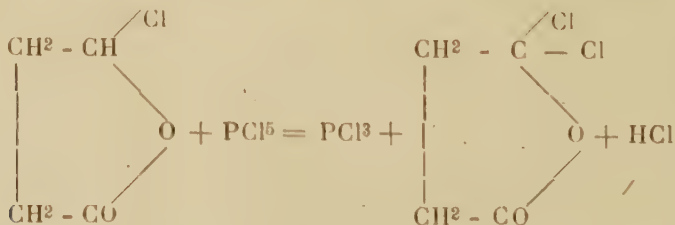
Une molécule de pentachlorure de phosphore, réagit sur une molécule d'acide aldéhyde succinique, en donnant également la chlorobutyrolactone.

L'action de deux molécules de pentachlorure de phosphore, sur une molécule d'acide aldéhyde succinique, conduit à la formation du chlorure de succinyle, que l'on caractérise, en le transformant d'une part en acide succinique et d'autre part en succinanilide. On identifie ces derniers produits par leurs points de fusion : et également la succinanilide par un dosage d'azote.

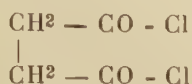
D'après ce qui vient d'être expliqué, on peut admettre comme produit intermédiaire, la chlorobutyrolactone



provenant de l'action d'une molécule de pentachlorure de phosphore, sur une molécule d'acide aldéhyde succinique. La deuxième molécule de pentachlorure transforme la chlorobutyrolactone en dichlorobutyrolactone, d'après l'équation :



La dichlorobutyrolactone est la forme tautomère du chlorure de succinyle



Partie expérimentale

Action du chlorure de thionyle sur l'acide aldéhyde succinique.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on dispose 26 gr.5 d'acide aldéhyde succinique, trimérisé, pur.

On verse goutte à goutte, par le haut du réfrigérant à reflux, 35 gr. de chlorure de thionyle. Ainsi on fait correspondre à 1 molécule d'acide aldéhyde succinique supposé monomère, une molécule + 10 % de chlorure de thionyle. Pour produire la réaction, on chauffe le ballon au bain marie vers 50-60° pendant 3/4 d'heure. Le produit résultant est soumis à la distillation, il donne les fractions suivantes :

100-105 sous 15 ^{m/m}	14 gr.
105-150 " " 	2 gr.
212-214 " " 	8 gr. 7

Le produit qui passe à 212-214° sous 12 ^{m/m} cristallise spontanément.

On le fait cristalliser dans l'alcool, et on identifie les cristaux obtenus avec l'oxyde d'oxybutyrolactone : les deux corps fondent à 147° et leur mélange fond aussi à 147°.

La première fraction rectifiée donne la chlorobutyrolactone distillant à 101° sous 15 ^{m/m}.

La chlorobutyrolactone ne donne pas de bons résultats à l'analyse, car elle perd peu à peu de l'acide chlorhydrique. Quand on la distille, on constate aussi que la teneur en chlore, diminue au fur et à mesure que le nombre de distillations croît.

Analyse d'un produit distillé une fois :

Substance : 0,1808		NO ³ Ag : 0,5433
Nombre de cc de KSCN		N en retour : 48,8
		10
Cl%	<u>Trouvé</u>	Calculé pour C ⁴ H ⁵ O ² Cl
	25,8	29,4

Analyse d'un produit distillé deux fois :

Substance : 0,1786		NO ³ Ag : 0,4200
Nombre de cc de KSCN		N en retour : 43,1
		10
Cl%	<u>Trouvé</u>	Calculé pour C ⁴ H ⁵ O ² Cl
	23,1	29,4

Action de l'alcool absolu sur la chlorobutyrolactone

On ajoute à la chlorobutyrolactone, un poids égal d'alcool absolu, et on abandonne la masse en réaction pendant deux jours. On distille, au bout de ce temps, les produits résultants, à basse température, pour éliminer l'acide chlorhydrique et l'alcool. La distillation est poursuivie ensuite avec une forte colonne. Le produit d'éthérification passe à 103° sous 15 mm, c'est l'éther acétal succinique :



qui sera étudié dans le troisième chapitre de cette deuxième partie.

L'éther acétal succinique donne lentement, avec le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude, une semicarbazone qu'on fait cristalliser dans l'alcool et qu'on

identifie par son point de fusion $F = 135^{\circ}$ avec la semicarbazone de l'aldéhyde éther succinique.

*Action d'une molécule de pentachlorure de phosphore
sur l'acide aldéhyde succinique*

A 1 gr. 5 d'acide aldéhyde succinique trimérisé pur, on ajoute 2 gr. de pentachlorure de phosphore. On chauffe la masse $3/4$ d'heure, au bain marie, à 60° pour produire la réaction. La distillation du produit obtenu donne la chlorobutyrolactone bouillant à 101° sous $15^{m/m}$. La chlorobutyrolactone est caractérisée, après ébullition préalable avec l'eau, par la coloration qu'elle donne avec le réactif de Schiff et par la formation de la semicarbazone de l'acide aldéhyde succinique.

*Action de deux molécules de pentachlorure de phosphore
sur une molécule d'acide aldéhyde succinique*

On ajoute 16 gr. de pentachlorure de phosphore à 3 gr. 6 d'acide aldéhyde succinique et on produit la réaction en chauffant la masse, durant deux heures au bain marie. Le produit de la réaction distillé, après séparation préalable de l'oxychlorure de phosphore, passe presque en entier à 95° - 96° sous $16^{m/m}$. Le composé obtenu est le chlorure de succinyle.

En effet quelques gouttes du produit traitées par quelques gouttes d'eau, donnent une prise en masse d'acide succinique. Ce dernier est identifié, par son point de fusion, avec un échantillon d'acide succinique pur. Les deux corps fondent à 180° et leur mélange fond aussi à ce même point.

Le composé chloré obtenu est aussi transformé par l'aniline en succinanilide, que l'on identifie par son point de fusion $F = 225^\circ$ avec un échantillon de succinanilide pure. La succinanilide, préparée à partir du produit d'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide aldéhyde succinique, donne un bon résultat analytique.

<i>Analyse</i> : Substance : 0,4596		V = 15,2 à 22°	Hcor = 740,6
	Trouvé	Calculé pour $C^{16} H^{16} O^2 N^2$	
N%	10,7	10,5	

CHAPITRE II

Relations entre l'acide aconique, l'acide itaconique, le formylsuccinate d'éthyle et l'acide aldéhyde succinique.

Relations entre l'acide aconique, le formylsuccinate d'éthyle et l'acide aldéhyde succinique

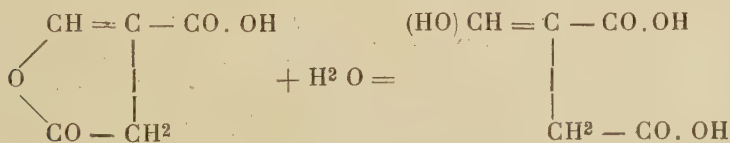
Les relations entre l'acide aconique et l'acide aldéhyde succinique ont été mises en évidence par Von Ungern Sternberg, dans sa dissertation (*Inaugural Dissertation*, Königsberg 1904).

L'acide aconique, chauffé avec l'eau, donne l'acide aldéhyde succinique et un dégagement de gaz carbonique.

L'équation représentant la réaction est :



Von Ungern Sternberg admet (p. 36) que la chaîne de l'acide aconique s'ouvre et qu'il se forme l'acide formylsuccinique.



Puis l'acide formylsuccinique perd CO^2 et donne l'acide aldéhyde succinique.

Ainsi l'obtention de l'acide aldéhyde succinique, à partir du formylsuccinate d'éthyle, constituerait la deuxième phase de l'obtention de ce même acide, à partir de l'acide aconique Wilhelm Wislicénus, Emil Boklen et Félix Reuthe ont indiqué, les premiers, l'obtention de l'acide aldéhyde succinique, à partir du formylsuccinate d'éthyle, mais dans leur mémoire, dont le titre est : « *Sur le Formylsuccinate d'éthyle et ses relations avec l'acide aconique* ». (*Liebigs Annalen*, t. 363, p. 340 à 370), les auteurs n'ont point mentionné les Dissertations de Frankenstein et de Von Ungern Sternberg, en relation cependant avec leur sujet d'études.

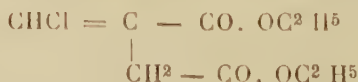
Ces trois auteurs ont trouvé que l'acide aldéhyde succinique et l'acide aconique, donnent avec la phénylhydrazine le même composé : la phénylhydrazide-phénylhydrazone de l'acide aldéhyde succinique :



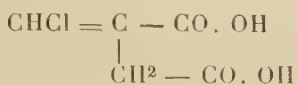
Dans le cas de l'acide aconique, la formation de la phénylhydrazide-phénylhydrazone de l'acide aldéhyde succinique est accompagnée du départ de gaz carbonique. Ces réactions s'expliquent facilement, d'après la relation entre l'acide aldéhyde succinique et l'acide aconique, ci-dessus mentionnée.

2° Relation entre le chloritaconate d'éthyle et l'acide aconique

Par action du pentachlorure de phosphore, sur le formylsuccinate d'éthyle dilué dans le benzène ; Wislicenus, Boklen et Reuthe, ont obtenu le chloritaconate d'éthyle :



à partir duquel, par hydrolyse, ils ont préparé l'acide chloritaconique :



Ils espéraient, former dans ces conditions, l'acide aconique ; se basant, en cela, sur les résultats d'un travail de Swarts intitulé : « *Sur les dérivés d'addition de l'acide Itaconique et de ses isomères* » (*Bulletin de l'Académie Royale de Belgique* (2), 33, p. 1872). Il est en effet mentionné dans ce travail, qu'en faisant bouillir l'acide itaconique monochloré avec l'eau, on le transforme en acide aconique. Wilhelm Wislicénus, Emil Böklen et Félix Reuthe, n'ont pas pu, non plus transformer, par chauffage avec l'acide chlorhydrique concentré, l'acide aconique en acide chloritaconique comme il est mentionné dans le travail de Swarts.

Par contre, en dissolvant l'acide aconique dans l'alcool, qu'ils saturent d'acide chlorhydrique gazeux, les trois auteurs déjà nommés, ont obtenu le formylsuccinate d'éthyle ; ils ont produit ainsi l'ouverture de la chaîne lactonique et l'éthérification concomittante des deux fonctions acides. Les trois auteurs ont émis l'hypothèse que l'acide chloritaconique qu'ils avaient isolé présente avec l'acide chloritaconique préparé par Swarts, une isomérisie stéréochimique.

Acide Itaconique monobromé

Pour élucider la question, nous avons reproduit le travail de Swarts, relatif à l'acide itaconique monobromé et à l'acide itaconique monochloré. Ce travail consiste à chauffer convenablement l'acide itadibromopyrotartrique

et à isoler en même temps, par distillation, l'acide itaconique monobromé qui se forme.

On prépare l'acide itadibromopyrotartrique, selon le procédé décrit dans la dissertation de Frankenstein : « *Contribution à la connaissance de l'acide Aconique et de l'acide Itaconique* ».

On ajoute 125 gr. de brome à 100 gr. d'acide itaconique finement pulvérisé placés dans 120^{cc} d'eau. L'addition de brome est faite très lentement, à l'aide d'une ampoule à robinet, et on maintient par refroidissement la masse en réaction à la température ordinaire. L'acide dibromopyrotartrique est préparé, à partir de l'acide itaconique avec un rendement de 90 %, si l'on a soin de concentrer les eaux mères de première cristallisation, pour obtenir une seconde cristallisation.

A l'imitation de Swarts, nous formons, l'acide dénommé par lui, acide itaconique monobromé, en chauffant au bain d'huile à 180°, l'acide itadibromopyrotartrique. L'appareil est constitué d'un ballon, dans le col duquel, s'engage un tube de terre large, d'un diamètre à peine inférieur à celui du col du ballon. Ce tube de verre est maintenu sur le col du ballon par un bout de tuyau de caoutchouc fortement ligaturé. Le tube est recourbé à angle droit et présente une ampoule dans sa partie horizontale. L'acide itaconique monobromé vient se condenser dans cette ampoule en même temps qu'un peu d'huile. On sèche l'acide itaconique monobromé. Le corps obtenu fond à 190-195° par projection sur le bloc Maquenne.

Dosage du Brome :

Substance : 0,2120	Nombre de cc $\text{AgNO}_3 \frac{\text{N}}{10} = 20^{\text{cc}}$				
Nombre de cc de $\text{KSCN} \cdot \frac{\text{N}}{10}$	employés en retour 9,9				
Br%	<table> <tr> <td>Trouvé</td><td>Calculé pour $\text{C}^5 \text{H}^5 \text{O}^4 \text{Br}$</td></tr> <tr> <td>38,4</td><td>38,2</td></tr> </table>	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^5 \text{H}^5 \text{O}^4 \text{Br}$	38,4	38,2
Trouvé	Calculé pour $\text{C}^5 \text{H}^5 \text{O}^4 \text{Br}$				
38,4	38,2				

Formation de l'acide aconique à partir de l'acide monobromo-itaconique

On vérifie que l'acide monobromé, dénommé par Swarts acide itaconique monobromé, se transforme quand on le traite par l'eau bouillante en acide aconique.

Le produit de l'hydrolyse, isolé par évaporation de l'eau, est séché sur une assiette poreuse. Le corps est identifié par son point de fusion avec un échantillon d'acide aconique pur. Les deux acides et leur mélange fondent à 170°.

On observe également que le produit obtenu par ébullition de l'acide monobromé avec l'eau, traité successivement par des solutions de soude, d'acide nitrique et de nitrate d'argent ne donne aucun précipité, parce que tout le brome a été éliminé.

Essai de formation de l'acide itaconique monochloré

À l'imitation de Swarts, nous avons tenté d'obtenir l'acide itaconique monochloré, par chauffage en tube scellé de l'acide aconique, avec une solution d'acide chlorhydrique concentré, pendant des temps variant de 2 à 3 minutes à 10 heures. Ces essais, comme ceux déjà effectués par Wislicénus, Boklen et Reuthe, n'ont conduit à aucun résultat.

Action de l'eau sur l'acide itadibromopyrotartrique

On constate que 10 gr. d'acide itadibromopyrotartrique, chauffés à l'ébullition avec 40 gr. d'eau pendant 3 heures donnent de l'acide aconique. L'eau, après la réaction est éliminée par chauffage dans le vide.

L'acide aconique est purifié par cristallisation dans l'acétate d'éthyle. On l'identifie par son point de fusion avec l'acide aconique préparé par la méthode classique dans laquelle l'enlèvement du brome, de l'acide itadibromopyrotartrique est réalisé par emploi de carbonate de soude.

Préparation de l'acide aconique

On opère cette transformation de l'acide itadibromopyrotartrique en acide aconique, à froid, comme l'indique Von Ungern Sternberg.

On forme une bouillie, dans un mortier, en broyant 190 gr. d'acide itadibromopyrotartrique avec 180 gr. d'eau. On ajoute peu à peu 102 gr. de carbonate de soude sec, en faisant en sorte que le milieu soit toujours légèrement alcalin.

On pulvérise, à l'aide du pilon, les morceaux de carbonate de soude hydraté. On laisse la réaction se poursuivre pendant une heure ; on refroidit ensuite la masse dans l'eau glacée. On essore l'aconate de soude formé.

L'eau a été ajoutée en quantité telle que le bromure de sodium puisse rester en solution. On vérifie bien, en effet, que l'aconate de soude ainsi préparé ne renferme pas de bromure. On obtient ainsi 98 gr. d'aconate de soude, ce qui correspond au rendement théorique.

Aux 98 gr. d'aconate de soude, on ajoute 68 gr. d'eau, de façon à former une bouillie, puis on verse peu à peu, 68 gr. d'acide sulfurique à 50 %. La formation d'acide aconique, se reconnaît à ce que le produit en suspension, change de texture ; de micacé, il devient grenu.

L'acide aconique essoré, sec, pèse 68 gr. ; le rendement à partir de l'acide itadibromopyrotartrique est donc de 80 %. L'acide aconique renferme un peu de sulfate de

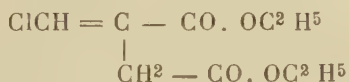
soude. On le purifie, par cristallisation dans l'acétate d'éthyle absolu et on obtient finalement 51 gr. d'acide aconique pur, fondant à 170°. Il en résulte que l'acide itaconique est transformé en acide aconique avec un rendement maximum de 60 %.

Il a été déjà mentionné, au sujet de la préparation de l'acide aldéhyde succinique, que par suite de ce rendement maximum de 60 %, la méthode d'obtention de l'acide aldéhyde succinique établie par Von Ungern Sternberg et basée sur l'hydrolyse de l'acide aconique est moins avantageuse que la méthode par hydrolyse du formylsuccinate d'éthyle, au moyen d'une solution étendue d'acide oxalique.

Conclusion relative à la répétition des travaux de Swarts

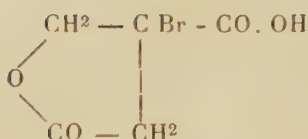
Des deux acides monohalogénés, de même composition préparés l'un par Swarts et l'autre par Wislicenus, Böklen et Reuthe, le véritable acide itaconique monochloré est celui qui a été isolé par les derniers auteurs. Ils obtiennent, en effet, le monochloro-itaconate d'éthyle par action du pentachlorure de phosphore, sur le formylsuccinate d'éthyle. Dans cette transformation, le formylsuccinate d'éthyle réagit sous sa forme énolique.

La formule du composé que l'on isole ainsi, est :

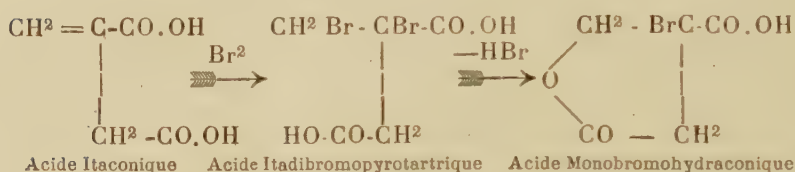


Le chlore se trouvant lié à un atome de carbone éthylénique est particulièrement stable, et c'est la raison pour laquelle l'hydrolyse n'amène pas la formation de l'acide aconique.

Nous pensons que l'acide monobromé, préparé par Swarts, est l'acide monobromohydraconique :



La série des réactions concernant la formation de cet acide est représentée par le schéma :



L'élimination de l'acide bromhydrique, ne serait pas accompagnée de la création d'une liaison éthylénique, mais d'une lactonisation.

Swarts, lui-même indique, que la formation de l'acide monobromé, par chauffage de l'acide itadibromopyrotartrique à 180° est corrélative, de la production d'acide aconique. La deuxième molécule d'acide bromhydrique serait éliminée, avec création simultanée d'une liaison éthylénique dans la chaîne lactonique.

La préparation de l'acide bromhydraconique, marquerait donc le premier stade de transformation de l'acide itadibromopyrotartrique en acide aconique.

Le brome se trouvant lié à un atome de carbone saturé, est très mobile, et c'est la raison pour laquelle l'hydrolyse amène la formation d'acide aconique.

Il est d'ailleurs bien connu, que cette réaction de lactonisation, par chauffage à 200°, avec élimination d'acide bromhydrique, est une réaction générale, lorsque le brome se trouve en position convenable par rapport au carboxyle.

C'est cette même réaction de lactonisation, qu'on obtient par chauffage de l'acide itadibromopyrotartrique avec

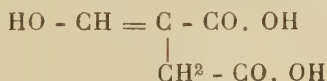
l'eau. Il a été mentionné, qu'il se forme dans ces conditions, l'acide aconique.

Dans l'hypothèse, qui vient d'être développée, il n'y a rien de surprenant, à ce que les deux composés monobromés de même composition préparés, l'un par Wislicenus, Boklen et Reuthe, et l'autre par Swarts ; qui répondent à des formules de constitution différentes aient des propriétés aussi différentes que celles déjà indiquées.

3° Acide oxyitaconique

Il est un autre point, concernant les relations entre les acides aconique, itaconique et formylsuccinique, que nous avons cherché à élucider : c'est celui de l'existence d'un acide oxyitaconique étudié par Frankenstein (*Inaugural Dissertation. Contribution à la connaissance de l'acide aconique et de l'acide itaconique*, p. 22 à 31), mais déjà obtenu par Meilly dans des conditions analogues.

Cet acide oxyitaconique ne serait, autre chose, que l'acide formylsuccinique :



sous sa forme énolique. Cet acide, d'après sa constitution serait, d'une nature très instable, un carboxyle occupant la position β par rapport à la fonction oxyméthylénique. Nous avons répété l'essai de préparation de l'acide oxyitaconique décrit par Frankenstein.

Sur 9 gr. d'acide aconique, on fait réagir 33 gr. de baryte hydratée ; soit un excès de 50 %. On dissout la baryte, dans 70 gr. d'eau bouillante, de façon à réaliser une solution saturée à l'ébullition. On dissout l'acide aconique, dans une quantité équivalente d'eau bouillante et on verse

les deux solutions chaudes, l'une dans l'autre. Il se forme très rapidement un abondant précipité qu'on essore. Le produit essoré, est lavé à l'eau chaude.

L'oxyitaconate présumé est transformé ensuite en l'acide correspondant, par action de 24^{cc} d'acide chlorhydrique concentré. On épuise la solution à l'éther et par élimination de l'éther, on a un résidu formé surtout d'acide succinique.

On fait cristalliser cet acide dans l'eau et on l'identifie par son point de fusion, avec un échantillon d'acide succinique pur.

Avant de procéder à la cristallisation de l'acide succinique, on lave les produits obtenus par épuisement à l'éther, avec une petite quantité d'éther, pour enlever l'acide oxyitaconique s'il existe. On évapore l'éther de lavage et on traite le résidu par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude.

On obtient ainsi une semicarbazone qu'on fait cristalliser dans l'alcool et qu'on identifie par son point de fusion avec la semicarbazone de l'acide aldéhyde succinique. Les deux semicarbazones, comme leur mélange, fondent à 194-195°.

Le dosage d'azote confirme cette conclusion :

<i>Analyse :</i>	° Substance : 0,0612	V : 13 ^{cc} ,6 à 14°	Hcor : 748
	Trouvé	Calculé pour C ⁵ H ⁹ O ³ N ³	
N%	26,0	26,3	

Ainsi donc, l'acide décrit sous le nom d'acide oxyitaconique par Frankenstein, est un mélange d'acide succinique et d'acide aldéhyde succinique Frankenstein, déclare (p.25) qu'il n'a pas pu obtenir, malgré de nombreuses combustions des résultats analytiques satisfaisants pour l'acide libre, ce qui s'explique aisément puisqu'il avait à faire à mélange.

*Traitement de la semicarbazone du formylsuccinate
d'éthyle.*

Nous avons pourtant tenté d'obtenir des dérivés de l'acide formylsuccinique ; notamment la semicarbazone.

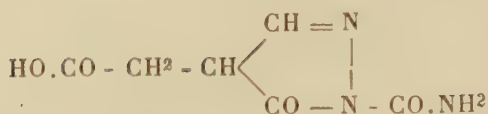
Dans ce but, 6 gr. de semicarbazone du formylsuccinate d'éthyle, sont dissous dans une trentaine de grammes d'alcool, additionnés de 10^{cc} d'eau.

Tout en refroidissant la solution alcoolique de semicarbazone, on verse en deux fois, une solution de 3 gr. de potasse dans une dizaine de cc d'alcool et quelques gouttes d'eau. On a ajouté préalablement quelques gouttes de phénolphtaléine, pour faire la saponification. Après l'addition de la première moitié de la solution alcaline, la coloration de la phénolphtaléine ne persiste pas ; mais il n'en est pas de même après l'addition de la seconde moitié de la solution de potasse. On élimine la plus grande partie de l'alcool, dans le vide à 30-40°, puis on refroidit la masse à 0°, avant d'ajouter 2 gr. d'acide chlorhydrique, étendu de 2 gr. d'eau. Deux gouttes de cette solution d'acide chlorhydrique suffisent à faire disparaître la coloration de la phénolphtaléine.

On fait subir au produit obtenu, deux cristallisations successives dans l'alcool. Le corps fond à 185°. Il ne se montre pas identique à la semicarbazone de l'acide aldéhyde succinique dont le point de fusion est 195°. Le mélange fond en effet à 175°.

De plus, les résultats analytiques, démontrent que la composition du produit obtenu correspond à celle d'un corps engendré à partir de la semicarbazone de l'acide formylsuccinique, par élimination d'une molécule d'eau.

La formule de constitution est donc la suivante ;



Le corps est : l'acide N carbamyl 1, pyrazolone 5, acétique 4.

La formation de ce produit, à partir de la semicarbazone de l'acide formylsuccinique est analogue à celle du phényl 1, pyrrolinone 5, carbonate d'éthyle 3.

Dosage du carbone et de l'hydrogène :

Substance : 0,1884 CO² : 0,2721 H² O : 0,0691

Dosage de l'azote :

Substance : 0,0635 V : 12^{cc},6 à 18° Hcor : 742,5

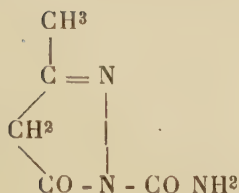
	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ⁷ O ⁴ N ³
C%	39,4	38,9
H%	4,1	3,8
N%	22,7	22,7

Saponification de la Semicarbazone de l'Ether acétylacétique

Pour vérifier l'exactitude de l'hypothèse relative à la constitution du composé obtenu par saponification de la semicarbazone du formylsuccinate d'éthyle, nous avons saponifié la semicarbazone de l'éther acétylacétique. La même cyclisation doit se produire.

On prépare la semicarbazone correspondant à 1 gr. d'éther acétylacétique. La saponification est faite, sans précautions spéciales. On ajoute quelques gouttes de potasse à 50 %, puis on acidifie à froid, par l'acide chlorhydrique. On fait cristalliser le produit obtenu dans l'alcool. Les cristaux obtenus fondent à 170°.

Le dosage d'azote concorde bien avec la formation de la N carbamyl 1, méthyl 3, pyrazolone 5,



<i>Analyse :</i>	Substance : 0,0490	V : 12 ^{cc} , 7 à 19°	Hcor : 744 4
	Trouvé	Calculé pour C ⁵ H ⁷ O ² N ³	
N %	29 7	29,7	

M. Blaise a obtenu directement les produits résultant de la cyclisation, pour les homologues de l'éther acétylacétique, en cherchant à en préparer les semicarbazones (*Comptes-Rendus de l'Académie*, t. 132, p. 975).

La N carbamyl 1, méthyl 3, pyrazolone 5, donne avec le perchlorure de fer, ainsi que M. Blaise l'a indiqué pour les homologues, une coloration violette.

CHAPITRE III

Ethérification de l'Acide Aldéhyde Succinique

I. — Ether aldéhyde succinique et Ether acétal succinique **Dérivés de l'Ether aldéhyde succinique**

Ethérification de l'acide aldéhyde succinique

On produit l'éthérification de l'acide aldéhyde succinique distillé, au moyen de l'alcool absolu renfermant 4 % d'acide chlorhydrique. La dissolution de l'acide chlorhydrique gazeux dans l'alcool est faite au moment de l'emploi.

L'acide chlorhydrique gazeux, est desséché, par passage dans un tube à ponce sulfurique avant d'être admis dans l'alcool. On emploie 46 gr. 5 d'alcool chlorhydrique à 4 % d'acide chlorhydrique, pour 25 gr. d'acide aldéhyde succinique. On fait donc correspondre ainsi à une molécule d'acide aldéhyde succinique, un peu plus de trois molécules d'alcool. Au bout de 40 heures de contact, le produit de l'éthérification est versé sur 60 gr. de glace. Il se forme deux couches. La couche aqueuse décantée, est soumise à des extractions à l'éther et cet éther d'épuisement est ajouté à la couche éthérée primitive. La solution éthérée est lavée avec quelques cc de solution de bicarbonate de potasse, pour enlever les produits acides, s'il en existe. La solution éthérée, est ensuite séchée sur du sulfate de soude

et filtrée. L'éther est éliminé et le résidu est distillé. Il ne faut, pas moins de cinq séries de fractionnements, pour isoler deux composés, dont l'un bout à 84-85 sous 12^{m/m}, et l'autre à 101-102 sous 12^{m/m}.

Le produit bouillant à 84-85 sous 12^{m/m} est l'aldéhyde éther succinique ; le produit bouillant à 101-102 sous 12^{m/m} est l'éther acétal succinique.

Analyse de l'éther aldéhyde succinique $C^2 H^5 O.CO.CH^2 - CH^2 - HCO$
 Substance : 0,1548 CO^2 : 0,3145 $H^2 O$: 0,1080

	Trouvé	Calculé pour $C^6 H^{10} O^3$
C%	55,5	55,4
H%	7,8	7,7

Analyses de l'éther acétal succinique

$C^2 H^5 O.CO.CH^2 - CH^2 - CH (OC^2 H^5)^2$

I. Substance : 0,1858 CO^2 : 0,4000 $H^2 O$: 0,1691
 II. Substance : 0,1272 CO^2 : 0,2746 $H^2 O$: 0,1139

	Trouvé		Calculé pour $C^{10} H^{20} O^4$
	I	II	
C%	58,7	58,8	58,8
H%	10,1	10,0	9,8

On obtient 16 gr. 4 d'éther acétal succinique et 5 gr. 4 d'éther aldéhyde succinique ; le rendement global, par rapport à l'acide aldéhyde succinique employé est de 50 %. En tenant compte, des produits acides que l'on peut introduire dans une éthérification ultérieure, le rendement global des produits d'éthérification distillés, par rapport à l'acide aldéhyde distillé est de 75 % environ.

Ethérification de l'acide aldéhyde succinique trimérisé

L'éthérification de l'acide aldéhyde succinique solide, trimérisé, ne donne que de l'éther aldéhyde succinique et c'est là une propriété intéressante du produit trimérisé. Le rendement est le même que dans le cas de l'éthérification de l'acide aldéhyde succinique liquide.

Ethérification de l'acide aldéhyde succinique brut

Au lieu d'éthérifier l'acide aldéhyde succinique distillé, on peut éthérifier l'acide aldéhyde succinique brut tel qu'on l'obtient par évaporation de l'eau.

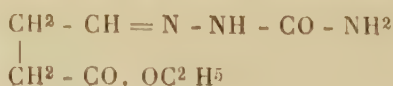
L'acide aldéhyde succinique brut est dissous dans l'alcool qui sert à l'éthérification. La solution alcoolique est filtrée, puis on y introduit la quantité d'acide chlorhydrique gazeux voulue. La suite des autres opérations, a été déjà décrite, au commencement de ce chapitre.

Le rendement en éther acétal succinique et en éther aldéhyde succinique, par rapport au formylsuccinate d'éthyle, est sensiblement plus élevé dans ce dernier cas, où on n'isole pas l'acide aldéhyde succinique, que dans le cas où on le purifie par distillation. Ce rendement atteint 50 à 55 % dans le cas de l'éthérification de l'acide aldéhyde succinique brut ; il n'atteint que 35 % si l'acide aldéhyde succinique est préalablement purifié par distillation. Ces rendements ne sont réalisés, qu'en récupérant les produits acides de l'éthérification, séparés par le traitement avec la solution de bicarbonate de potasse, et en ajoutant ces produits acides à une éthérification ultérieure. D'autre part, il faut saturer par le sulfate d'ammonium, la couche aqueuse provenant de la fusion de la glace, sur laquelle, on a versé les produits de l'éthérification, avant d'épuiser cette couche aqueuse par l'éther.

Dérivés de l'Ether aldéhyde succinique

DÉRIVÉS DE LA FONCTION ALDÉHYDE

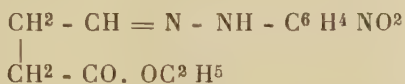
1° Semicarbazone de l'éther aldéhyde succinique



3 gr. de chlorhydrate de semicarbazide sont dissous dans 9 gr. d'une solution d'acétate de soude 4 N. On ajoute ensuite 3 gr. d'éther aldéhyde succinique. On agite le mélange de temps en temps et on laisse la réaction se poursuivre dans ces conditions, pendant 24 heures. On essore la semicarbazone formée. On la fait cristalliser dans l'alcool à 95°, où elle est très soluble à chaud et peu à froid. Les aiguilles brillantes de la semicarbazone de l'éther aldéhyde succinique fondent à 135°.

<i>Dosage d'azote :</i>	Substance : 0,0561	V : 11,1 à 15°	Hcor : 750
	Trouvé	Calculé pour C ⁷ H ¹³ N ³ O ³	
N %	23,0	22,5	

2° *Paranitrophénylhydrazone de l'éther aldéhyde succinique*



On dissout 0 gr. 7 de paranitrophénylhydrazine dans 6 fois son poids d'acide acétique et on ajoute à cette solution 0 gr. 5 d'aldéhyde éther succinique. On chauffe quelques minutes au bain marie ; on provoque la précipitation de la paranitrophénylhydrazone, en refroidissant la masse dans la glace et en ajoutant quelques gouttes d'eau. La paranitrophénylhydrazone de l'aldéhyde éther est essorée on la fait cristalliser dans l'alcool absolu.

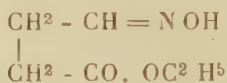
On prépare également, la paranitrophénylhydrazone de l'éther aldéhyde succinique en milieu alcoolique. On dissout 3 gr. 5 de paranitrophénylhydrazine au bain marie bouillant dans un peu d'alcool ordinaire. Dans la solution encore chaude, on ajoute 2 gr. 5 d'éther aldéhyde succinique. On produit la précipitation de la paranitrophénylhydrazone formée par addition d'un peu d'eau.

La paranitrophénylhydrazone est essorée, on la fait cristalliser dans l'alcool absolu,

La paranitrophénylhydrazone de l'éther aldéhyde succinique est très soluble dans l'alcool absolu et dans le benzène. Les cristaux rouge brun fondent à 80-81°.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,0954	V : 13 ^{cc} , 6 à 19°	Hcor : 748
	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ¹⁵ N ³ O ⁴	
N %	16,4	15,9	

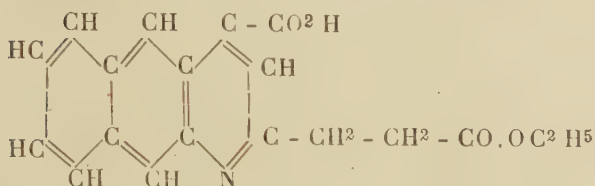
3° Oxime de l'aldéhyde éther succinique



On dissout 3 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 2 gr. 9 de carbonate de potasse, dans le minimum d'eau au bain marie. On mélange les deux solutions, on refroidit le mélange et on y ajoute 4 gr. d'aldéhyde éther succinique. On rend la solution homogène, par addition de quelques gouttes d'alcool. On abandonne les produits en réaction pendant 48 heures. On évapore l'eau et l'alcool dans un dessiccateur où on fait le vide. On reprend le résidu par l'éther. On lave la solution éthérée avec de l'acide sulfurique très étendu pour enlever l'hydroxylamine existante ; on la lave ensuite à l'eau, on la sèche sur le sulfate de soude, on élimine l'éther par chauffage et on soumet le résidu à la distillation. L'oxime de l'éther aldéhyde succinique bout sans décomposition à 139 sous 14 ^{mm}. C'est un liquide non basique, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,2163	V : 19 ^{cc} , 6 à 22°	Hcor : 728
	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹¹ O ³	
N %	10,0	9,7	

4° *Naphtocinchoninylpropionate d'éthyle*



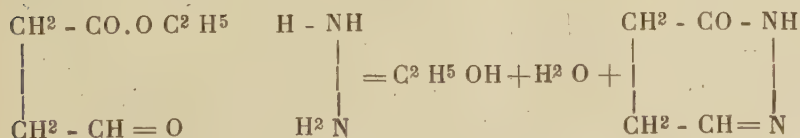
On dissout 1 gr. 2 de β naphtylamine dans 15 gr. d'alcool absolu. On y ajoute successivement 0 gr. 8 d'acide pyruvique et 1 gr. d'aldéhyde éther succinique. On porte la masse en réaction à l'ébullition durant trois heures. On refroidit et on essore le naphtocinchoninylpropionate d'éthyle formé. On le fait cristalliser dans l'alcool à 95°, où il est très peu soluble, même à l'ébullition. On obtient des lamelles nacrées, de couleur jaune, fondant à 268° par projection sur le bloc Maquenne.

Analyse :	Substance : 0,2130	V : 7 ^{cc} ,6 à 22°	Hcor : 740
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁷ NO ⁴	
N %	4,0	4,3	

Dérivés de l'aldéhyde éther succinique intéressant la fonction aldéhyde et la fonction Ether sel

Action de l'hydrazine — Pyridazinone 6.

Sur 3 gr. d'aldéhyde éther succinique, on fait réagir 1 gr. 5 d'hydrate d'hydrazine, soit 20 % en excès. La réaction, qui se produit, est représentée par l'équation :



En distillant, on a un produit passant à 143° sous 19^{m/m} et se prenant en masse cristalline par refroidissement. Pour avoir un produit pur : il est nécessaire de le distiller une seconde fois. La pyridazinone fond à 37° ; elle est très peu soluble dans l'éther et le benzène ; elle est très soluble dans l'éther acétique, l'alcool, l'eau.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,0747	V : 18,9 à 22°	Hcor : 736,5
	Trouvé	Calculé pour C ⁴ H ⁶ N ² O	
N %	28,5	28,5	

II. — Action des dérivés Organomagnésiens sur l'éther aldéhyde succinique

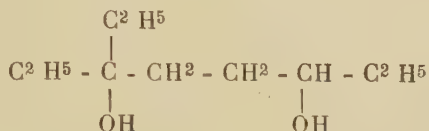
Ethyl 3, Octanediol 3, 6

On applique à la préparation du dérivé organomagnésien la règle suivante : Pour une molécule de bromure d'éthyle, on prend deux fois le poids de cette molécule de bromure d'éthyle comme éther absolu et 1 atome + 10 % de magnésium.

En conséquence, on utilise dans la production du dérivé organomagnésien : 90 gr. de bromure d'éthyle, 180 gr. d'éther et 22 gr. 5 de magnésium. On verse ensuite goutte à goutte, par le haut du réfrigérant, au moyen d'une ampoule à robinet 30 gr. d'aldéhyde éther succinique. On fait donc ainsi correspondre à une molécule d'éther aldéhyde succinique, 3 molécules + 20 % de dérivé organomagnésien. Pour éviter que la réaction soit trop vive, l'éther aldéhyde succinique est préalablement dilué dans trois fois son poids d'éther absolu. On refroidit également, pendant cette introduction, le ballon contenant le dérivé organomagnésien par un mélange de glace et de sel. Puis

on retire le ballon du mélange réfrigérant et on l'abandonne, pendant trois quarts d'heure à la température ordinaire.

On ajoute ensuite de l'eau, en agitant vigoureusement, pour produire une réaction aussi complète que possible. On dissout la magnésie formée par addition d'acide acétique et on épuise la masse à l'éther. La solution éthérée est desséchée sur du carbonate de potasse, puis filtrée. L'éther est évaporé et le résidu distillé donne : 24 gr. de l'éthyl 3. Octanediol 3,6



bouillant à 148° sous 20 ^{m/m}. On obtient, en outre, 3 gr. de fractions inférieures distillant surtout entre 80 et 90° sous 20 ^{m/m}.

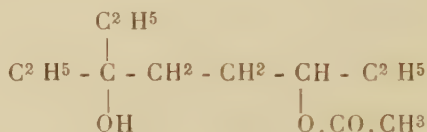
On fait cristalliser l'éthyl 3, octanediol 3,6 de sa solution dans l'éther de pétrole (fraction 30-60°). On refroidit cette solution dans l'eau glacée. Le diol cristallise en masses compactes, il fond à 41°. Comme il est hygroscopique, on prend son point de fusion en tube fermé.

Analyse :	Substance : 0,1770	CO ² : 0,4465	H ² O : 0,2047
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²² O ²	
C %	68,8	68,9	
H %	12,9	12,6	

Ethérification du glycol par l'anhydride acétique *Ethanoate 6 de l'éthyl 3, octanediol 3,6*

A 4 gr. de l'éthyl 3, octanediol 3,6. on ajoute 5 gr. 8 d'anhydride acétique ; ce qui revient à prendre 2 molécules 5 d'anhydride acétique pour une molécule du diol. La réaction est effectuée dans un ballon muni d'un réfri-

gérant à reflux. On chauffe deux heures au bain marie. Le produit de l'éthérification est soumis à la distillation dans le vide. On obtient 4 gr. d'éthanoate 6 de l'éthyl 3 octanediol 3,6 bouillant à 146-147° sous 18 ^m/m. Le corps liquide est rectifié, avant d'être analysé. Il est à remarquer que la fonction alcool tertiaire demeure inchangée. Le monoéthanoate 6 de l'éthyl 3, octanediol 3,6 est représenté par la formule :



<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1806	CO ² : 0,4416	H ² O : 0,1810
	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ⁸	
C %	66,6	76,7	
H %	11,2	11,1	

En prenant 7 gr. d'anhydride acétique pour 3 gr. de l'éthyl 3 octanediol 3,6, ce qui revient à traiter une molécule du diol par 4 molécules d'anhydride acétique et en chauffant pendant deux heures à feu nu, le résultat de l'éthérification n'est pas changé. On prépare encore dans ces conditions le monoéthanoate 6 de l'éthyl 3, octanediol 3,6.

Titrage de l'acétyl du monoéthanoate 6 de l'éthyl 3 Octanediol 3,6

A 0 gr. 1820 du monoéthanoate 6 de l'éthyl 3, octanediol 3,6, on ajoute 10^{cc} de soude $\frac{\text{N}}{10}$; on chauffe au bain marie pendant une heure ; puis on titre en retour la soude non transformée avec l'acide sulfurique $\frac{\text{N}}{10}$, en employant le tournesol comme indicateur.

Dans le titrage en retour, il a fallu 5^{cc} 7 d'acide sulfurique $\frac{N}{10}$.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ³
Acétyl %:	19,9	20,3

Traitement par l'acide sulfurique des portions de tête de la distillation de l'éthyl 3, octanediol 3,6.

Oxyde de l'éthyl 3, octanediol 3,6.



L'ensemble des portions de tête, provenant de la distillation de l'éthyl 3, octanediol 3,6 est soumis à l'action de l'acide sulfurique à 10 %. La masse est portée à l'ébullition : l'eau distille. Au fur et à mesure de sa distillation, elle est remplacée dans le ballon. Il se sépare, dans le distillat un corps, qui extrait à l'éther, puis distillé, bout à 68-69° sous 18 ^m/m. C'est l'oxyde de l'éthyl 3, octanediol 3,6. Ce corps possède une odeur camphrée.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1750	CO ² : 0,4929	H ² O : 0,2018
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O	
C %	76,8	76,9	
H %	12,9	12,8	

Réaction de caractérisation de l'oxyde de l'éthyl 3, octanediol 3,6 et du monoéthanoate de l'éthyl 3, octanediol 3,6.

Une réaction commode de caractérisation du radical OH, est celle que donnent les corps renfermant un oxhydrile avec les dérivés organomagnésiens. Le bromure

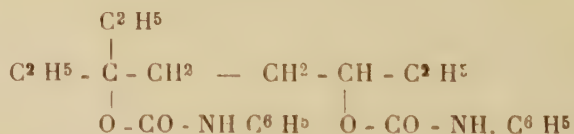
d'éthyl magnésium, par exemple donne de l'éthane suivant la réaction :



Un peu de bromure d'éthyl magnésium est préparé dans un tube à essai, dont l'extrémité est bouchée par un bouchon traversé de 2 tubes : l'un est un tube abducteur permettant de recueillir l'éthane dégagé sur une cuve à eau et d'en mesurer le volume, l'autre est un tube qui communique par un tuyau de caoutchouc avec une petite ampoule contenant un poids déterminé de la substance essayée (oxyde ou monoéthanoate du diol). L'oxyde de l'éthyl 3, octanediol 3,6 ne donne lieu à aucun dégagement gazeux.

Le monoéthanoate 6 de l'éthyl 3, octanediol 3,6 produit au contraire, un dégagement d'éthane, indiquant l'existence d'une fonction alcoolique dans la molécule.

Action de l'Isocyanate de Phényle sur l'éthyl 3, octanediol 3,6. — Diphenyluréthane 3,6 de l'éthyl 3, octanediol 3,6.



On dissout 2 gr. du diol dans 8 gr. d'éther absolu ; puis on ajoute 1 gr. 36 d'isocyanate de phényle. On fait ainsi correspondre à une molécule de l'éthyl 3, octanediol 3,6, une molécule d'isocyanate de phényle. Après plusieurs jours d'abandon de la masse, dans un ballon bien bouché à la température ordinaire, on ajoute encore 1 gr. 36 d'iso-

cyanate de phényle. Au bout de deux mois de contact, les produits en réaction, sentant encore l'isocyanate de phényle, on les chauffe pendant une heure au bain marie, l'éther est éliminé. On dissout la phényluréthane formée dans un peu de toluène à chaud ; des traces de diphénylurée forment un résidu insoluble que l'on sépare par filtration. On provoque un commencement de louchissement de la solution toluénique, par addition d'un peu d'éther de pétrole. La cristallisation est fort lente, elle dure plusieurs jours. On essore les cristaux et on les lave, avec un peu d'un mélange de toluène et de ligroïne. Le corps est soumis à une seconde cristallisation dans les conditions déjà décrites. On obtient ainsi la diphényluréthane 3,6 de l'éthyl 3, octanediol 3,6, sous forme d'une poudre cristalline blanche, fondant à 121°.

Il y a lieu de faire remarquer qu'il s'est formé la diphényluréthane 3,6 de l'éthyl 3, octanediol 3,6, alors qu'on aurait pu penser, que l'isocyanate de phényle produirait la déshydratation de la fonction alcool tertiaire.

Dosages du carbone et de l'hydrogène :

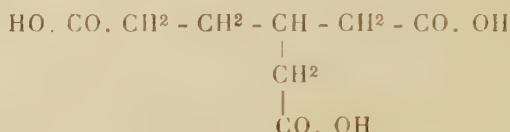
I.	Substance : 0,1945	CO ² : 0,49487	H ² O : 0,1276
II.	Substance : 0,1059	CO ² : 0,2718	H ² O : 0,0738
	Trouvé		Calculé pour C ²⁴ H ³¹ N ² O ⁴
	I	II	
C%	70,0	69,9	69,9
H%	7,3	7,8	7,8

Dosages d'azote :

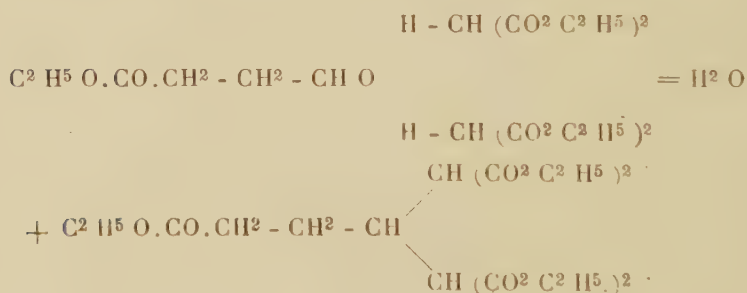
I.	Substance : 0,1993	V : 11 ^{cc} ,8 à 16°	Hcor : 745
II.	Substance : 0,2003	V : 12 ^{cc} ,2 à 19°	Hcor : 742,1
	Trouvé		Calculé pour C ²⁴ H ³¹ N ² O ⁴
	I	II	
N%	6,9	6,9	6,8

III. — Condensation du Malonate d'éthyle ave l'éther aldéhyde succinique

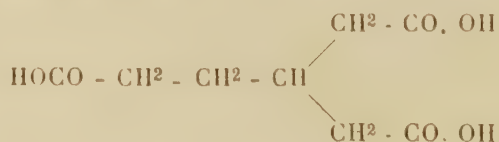
Ethyloïque 3₂, hexanedioïque 1,6 et ses dérivés



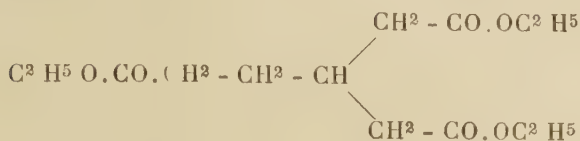
Nous avons condensé suivant la méthode de Knœvenagel, deux molécules d'éther aldéhyde succinique. La réaction est représentée par l'équation :



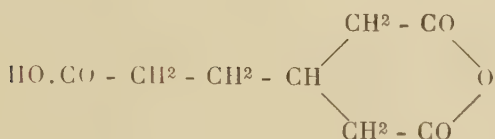
Par saponification chlorhydrique, on obtient le polyacide correspondant, qui au cours même de la saponification, puis par chauffage perd deux CO^2 en position 3 par rapport aux autres. Finalement nous formons l'éthyloïque 3₂, hexanedioïque 1,6.



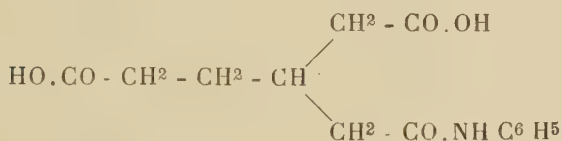
Nous avons préparé les dérivés suivants : le triéther éthylique :



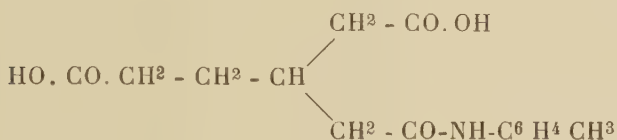
L'anhydride :



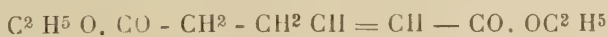
Le monoanilide :



Le monoparatoluidide :

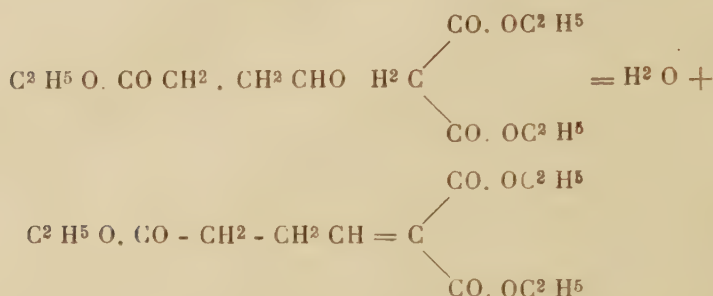


La distillation du triéther éthylique obtenu à partir de l'éthylolique 3₂, hexanedioïque 1,6, montre qu'il existe, à côté du triéther bouillant à 200° sous 20^m/m ; une petite quantité d'un produit bouillant à 155-160° sous 20^m/m qui paraît être l'adipénate d'éthyle.



Une molécule d'éther aldéhyde succinique pourrait, en

effet, se condenser avec une molécule de malonate d'éthyle suivant la réaction représentée par l'équation :



Par saponification chlorhydrique, on obtiendrait le triacide correspondant, qui chauffé perdrait CO^2 et donnerait l'acide adipénique :



En variant les conditions de la condensation du malonate d'éthyle et de l'éther aldéhyde succinique, nous ne sommes pas parvenu à isoler un acide adipénique pur.

Nous avons obtenu, au contraire, un bon résultat en condensant l'acide malonique avec l'acide aldéhyde succinique en présence de pyridine.

Partie expérimentale

Condensation du malonate d'éthyle avec l'éther aldéhyde succinique

Cette condensation est réalisée en présence de diéthylamine. On fait réagir, en agitant, 64 gr. de malonate d'éthyle, sur 13 gr. d'éther aldéhyde, en présence de 1 gr. de diéthylamine,

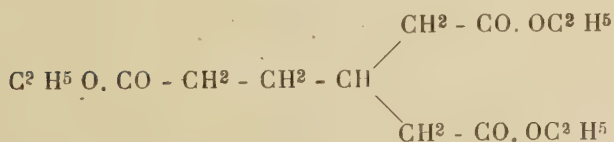
Ces proportions reviennent à prendre 4 molécules de malonate d'éthyle pour une d'éther aldéhyde succinique, alors que la théorie n'exigerait que 2 molécules de malonate d'éthyle.

Aucune réaction ne paraissant se produire à la température ordinaire, car il n'y a pas de formation d'un louche dû à l'eau engendrée, on chauffe la masse au bain marie pendant 3 ou 4 heures. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant à reflux.

Saponification

Les conditions de saponification chlorhydrique observées sont les suivantes P désignant le poids du résidu, on prend un poids 2 P d'acide chlorhydrique concentré et un poids 4 P d'eau. La durée de la saponification à feu nu est de 6 heures. Le ballon, où se produit la saponification, est surmonté d'un réfrigérant à reflux. On élimine ensuite l'eau et l'acide chlorhydrique dans le vide et on chauffe le résidu, au bain d'huile, à 140° pendant deux heures environ. On constate que l'élimination du gaz carbonique est à peu près terminée au bout de ce temps.

*Éthérification. — Ethyloate d'éthyle 3₂
hexanedioate d'éthyle 1,6*



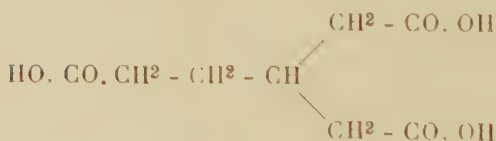
On pratique l'éthérification de l'acide éthyloïque 3₂, hexanedioïque 1 6 brut en prenant 1 molécule 5 d'alcool par fonction acide à éthérifier et un poids d'acide sulfurique égal au poids d'eau qui se forme.

On chauffe 5 à 6 heures au bain marie, le mélange d'alcool, de triacide et d'acide sulfurique. Le produit d'éthérification est versé sur la glace. Le triéther formé est décanté ; puis la solution aqueuse est épuisée à l'éther et l'éther d'épuisement est ajouté au triéther. La solution éthérée est lavée avec un peu de bicarbonate de potasse dissous pour éliminer les produits acides ; puis cette solution est séchée sur du sulfate de soude et filtrée. L'éther est éliminé et le résidu est distillé. Le triéther passe à 200° sous 20 mm.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,2544	CO ² : 0,5433	H ² O : 0,1945
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁹ O ⁶	
C %	58,2	58,3	
H %	8,5	8,3	

En récupérant les produits acides éliminés, par le lavage avec la solution de bicarbonate de potasse et les ajoutant aux produits à éthérifier, on transforme l'éther aldéhyde succinique en triéther, avec un rendement de 50 %.

Ethyloïque 3₂ hexanedioïque 1,6



On produit la saponification du triéther en prenant, pour une molécule de triéther, 4 molécules de potasse.

On emploie 10 gr. de potasse, qu'on dissout dans 30 gr. d'alcool auxquels on ajoute 0 gr. 5 d'eau pour faciliter la dissolution.

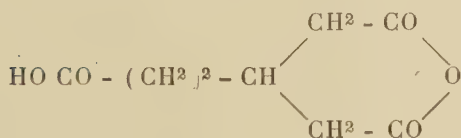
A la solution alcoolique de potasse, on ajoute 12 gr. 5 triéther. Le sel de potasse du triacide se précipite et la

précipitation augmente, par chauffage d'une heure et demie, au bain marie. Comme le sel de potasse s'essore mal, on le dissout dans l'eau, on élimine ensuite l'alcool dans le vide, puis on ajoute 28^{cc} d'acide chlorhydrique concentré. Le triacide étant peu soluble dans l'éther, on élimine l'eau et l'acide chlorhydrique dans le vide et on soumet le résidu à un épuisement continu à l'éther.

L'élimination de l'éther d'épuisement laisse un résidu qu'on purifie par deux cristallisations successives dans l'acétate d'éthyle. On obtient une poudre blanche cristalline, fondant à 122°. L'éthyloïque 3₂ hexanedioïque 1,6 a un goût acide très prononcé rappelant celui de l'acide citrique.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1426	CO ₂ : 0,2472	H ² O : 0,0755
	Trouvé	Calculé	pour C ⁸ H ¹² O ⁶
C %	47,2	47,1	
H %	5,9	5,9	

Anhydride

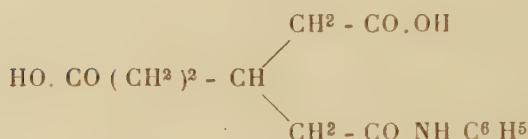


A 1 gr. 5 de triacide, on ajoute 0 gr. 75 de chlorure d'acétyle, ce qui correspond à un excès de 20 %. On chauffe au bain marie à reflux, pendant une demi-heure. Il y a un dégagement d'acide chlorhydrique par le haut du réfrigérant : on chauffe jusqu'à ce que ce dégagement ait cessé. On enlève l'excès de chlorure d'acétyle par chauffage au bain marie dans le vide. On purifie l'anhydride, qui reste comme résidu, par deux cristallisations successives, dans l'acide acétique cryoscopique.

L'anhydride obtenu est insoluble dans le benzène, le toluène, l'éther de pétrole; il fond à 133°. Il présente la forme d'une poudre cristalline blanche et brillante.

<i>Analyse</i> : Substance : 0,1344		CO ² : 0,2549	H ² O : 0,0670
	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O ⁵	
C %	51,7	51,6	
H %	5,6	5,4	

Monoanilide



On fait réagir une molécule d'aniline sur une molécule d'anhydride; ainsi on ouvre la chaîne en créant la monoanilide. On ajoute 1 gr. 2 d'aniline redistillée à 2 gr. 4 d'anhydride pur, préalablement dissous dans 20^{cc} d'acide acétique cryoscopique. On emploie l'acide acétique comme dissolvant, parce que l'anhydride est insoluble dans les dissolvants neutres. On ne chauffe pas pour éviter la formation d'acétanilide. On essore l'anilide produite et on la lave sur disque avec un peu d'acide acétique cryoscopique. On fait cristalliser l'anilide dans l'alcool. On verse de l'eau dans la solution alcoolique pour provoquer la précipitation. Les cristaux fondent à 151°, ils forment une poudre blanche.

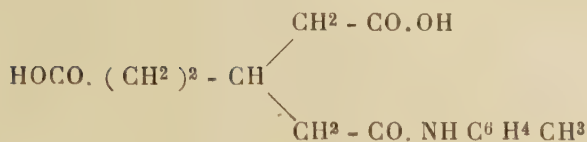
Dosages du Carbone et de l'Hydrogène :

Substance : 0,1433	CO ² : 0,3180	H ² O : 0,0791
--------------------	--------------------------	---------------------------

Dosage d'Azote :

Substance : 0,2604		V : 10 ^{cc} ,6 à 17°	Hcor = 748,4
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁶ O ⁵ N	
C %	60,5	60,2	
H %	6,2	6,1	
N %	4,8	5,0	

Monoparatoluidide



Les conditions de préparation de la monoparatoluidide sont identiques, à celles déjà indiquées pour la préparation de la monoanilide. On fait cristalliser la monoparatoluidide dans l'alcool. On verse de l'eau dans la solution alcoolique pour produire la précipitation. Les cristaux qui forment une poudre blanche fondent à 207° par chauffage lent sur bain de mercure ; à 214° par projection sur le bloc Maquenne.

Analyse : Substance : 0,4630		V = 7,2 à 17°	Hcor = 748,9
	Trouvé	* Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁹ O ⁵ N	
N %	5,1		4,8

Formation d'acide adipénique par condensation de l'acide malonique avec l'acide aldéhyde succinique en présence de pyridine.

On ajoute 8 gr. 2 d'acide aldéhyde succinique, liquide, pur fraîchement distillé, à une dissolution de 8 gr. d'acide malonique dans 18 gr. de pyridine. On fait donc correspondre à un molécule d'acide aldéhyde succinique, une molécule + 20 % d'acide malonique. On constate qu'il se produit un notable échauffement. On abandonne la masse en réaction pendant quatre jours ; puis on la chauffe au bain marie pendant une heure, pour détruire l'excès d'acide malonique n'ayant pas réagi.

On évapore la pyridine dans le vide ; puis on traite le résidu, par un peu d'acide sulfurique à 50 % pour enlever

la pyridine encore restante. L'acide adipénique précipite. On l'essore. On obtient 2 gr 5 d'acide adipénique après cristallisation dans l'eau. Les cristaux d'acide adipénique fondent à 208-210°. Ils forment une poudre blanche compacte.

<i>Analyse</i> : Substance : 0,4920		CO ₂ : 0,3511	H ² O : 0,1008
	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ⁸ O ⁴	
C %	49,9		50
H %	5,8		5,6

Titrage acidimétrique :

Substance : 0,5618		Nombre de cc de soude N = 15 ^{cc} ,4
	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ⁸ O ⁴
Poids moléculaire :	145,9	144

L'acide adipénique décolore une solution de permanganate de potasse et il fixe le brome.

Le rendement en acide adipénique, à partir de l'acide aldéhyde succinique, dans les conditions décrites est de 22 % mais il est permis de penser, que si le contact à froid de l'acide aldéhyde succinique et de l'acide malonique avait été prolongé, ce rendement aurait été augmenté.

On a constaté, en effet, qu'en soumettant le mélange d'acide aldéhyde succinique et d'acide malonique, immédiatement à un chauffage au bain marie le rendement en acide adipénique n'était que de 4 %. Le rendement est de 8 %, si on laisse le contact à froid de l'acide aldéhyde succinique et de l'acide malonique se poursuivre pendant plusieurs heures.

La pyridine a donc pour effet, d'abaisser beaucoup le point de décomposition de l'acide malonique.

IV. — Action des dérivés organomagnésiens sur l'éther acétal succinique

On fait réagir 3 molécules + 5 % de bromure d'éthylmagnésium sur une molécule d'éther acétal succinique.

Le dérivé organomagnésien se prépare par action de 34 gr. de bromure d'éthyle sur 7 gr. 5 de magnésium, placés dans 100 gr. d'éther absolu.

Action de l'éther acétal succinique sur le bromure d'éthylmagnésium

A l'aide d'une ampoule à robinet on ajoute peu à peu, dans le bromure d'éthylmagnésium, par le haut du réfrigérant à reflux, une solution de 20 gr. d'éther acétal succinique dans 20 gr. d'éther absolu. Durant l'addition de l'éther acétal succinique, le ballon où se fait la réaction est refroidi par de l'eau glacée. La masse est ensuite abandonnée une heure à la température ordinaire.

Au bout de ce temps, on décompose la combinaison magnésienne, qui s'est formée, par un grand excès d'eau. Il faut agiter vivement le ballon pendant qu'on ajoute l'eau, pour empêcher la magnésie, très volumineuse, qui prend naissance d'enrober les combinaisons magnésiennes, ce qui rendrait la décomposition incomplète.

On dissout ensuite la magnésie par addition d'acide acétique et on épuise à l'éther la masse préalablement saturée de sulfate d'ammonium.

La solution éthérée est lavée par un peu de solution de bicarbonate de potasse, pour enlever l'acide acétique qu'elle contient. La solution éthérée est ensuite séchée sur

du sulfate de soude anhydre et filtrée. L'éther est éliminé par chauffage. Le résidu pèse 18 gr.

Par deux fractionnements successifs on sépare 2 corps :

l'un bouillant à 69° - 70° sous $12^{\text{m/m}}$, très mobile

l'autre bouillant à 154° sous $12^{\text{m/m}}$, très visqueux

On obtient généralement le produit bouillant à 69° - 70° sous $12^{\text{m/m}}$ en plus grande quantité que le produit bouillant à 154° sous $12^{\text{m/m}}$.

La réaction de l'éther acétal succinique sur le dérivé organomagnésien est accompagnée d'un développement d'éthane important. Ainsi on obtient un dégagement gazeux de 3 litres, dans un essai, où on fait réagir 55 gr. d'éther acétal succinique sur une quantité de dérivé organomagnésien correspondant à 121 gr. de bromure d'éthyle. Le dérivé organomagnésien est refroidi à -50° pendant l'addition de l'éther acétal succinique dilué dans son poids d'éther absolu. L'éthane est caractérisé par analyse eudiométrique. La proportion entre l'oxygène correspondant à la formation de la vapeur d'eau et l'oxygène correspondant à la formation du gaz carbonique est de $\frac{3}{3,8}$

Le rapport théorique est $\frac{3}{4}$

Etude du produit bouillant à 69° sous $12^{\text{m/m}}$

<i>Analyses :</i>		I. Substance : 0,1793	CO ₂ : 0,4590	H ₂ O : 0,1856
		II. Substance : 0,1760	CO ₂ : 0,4503	H ₂ O : 0,1830
		Calculé pour C ⁸ H ²⁰ O ³ (un éthoxyle)		
	Trouvé	I	II	
C %	69,8	69,7		69,7
H %	11,6	11,7		11,6

Dosage d'éthoxyle par la méthode de Zeisel :

I. Substance : 0,2305		Ag I = 0,3312
		Calculé pour C ⁸ H ²⁰ O ³ (un éthoxyle)
	Trouvé	
(OC ² H ⁵) %	27,5	26,2

Détermination du poids moléculaire, par la méthode de densité de vapeur de Meyer

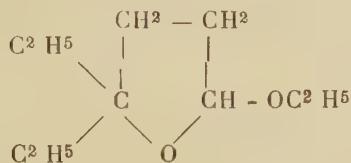
On chauffe l'appareil avec la diéthylniline :

Substance : 0,1368	V : 20 ^{cc} , 6 à 15°	Hcor = 737,2
Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ²	
Poids moléculaire : 162		172

Etude des propriétés

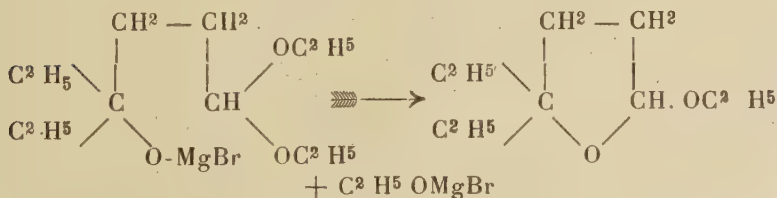
Le corps bouillant à 69° sous 12 ^m/m, ne réagit pas sur la potasse à froid, ou même en chauffant légèrement. Il ne renferme pas de fonction aldéhyde, car il n'a pas d'action sur le réactif de Schiff. Il ne renferme pas de liaison éthylénique, car il ne décolore pas le permanganate de potasse.

L'ensemble des résultats analytiques et des propriétés constatées, est représenté la formule :



Le corps obtenu est donc l' $\alpha\alpha$ diéthyl α 'éthoxytétrahydrofurfurane.

L'action du dérivé organomagnésien, sur l'éther acétal succinique a produit la cyclisation par l'intermédiaire d'un éthoxyle de la fonction acétal, ce que nous représentons schématiquement par les formules :



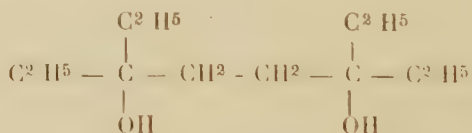
Etude du produit bouillant à 154° sous 12^{m/m} résultant de l'action du dérivé organomagnésien sur l'éther acétal succinique.

Le produit distillant à 154° sous 12^{m/m} cristallise spontanément. On dissout les cristaux dans un peu d'éther de pétrole et on provoque la cristallisation, en refroidissant extérieurement la solution, au moyen d'un mélange de glace et de sel. On lave le produit essoré, avec un peu d'éther de pétrole refroidi à — 20°. Le produit cristallise en belles aiguilles, fondant à 68-69°. Il ne renferme pas d'éthoxyle, comme le prouve une détermination faite, par la méthode de Zeisel.

Son état physique, comme son point d'ébullition, paraissent indiquer que le corps est un diol.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1262	CO ² : 0,3280	H ² O : 0,1458
	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁶ O ²	
C %	70,9		71,2
H %	12,9		12,8

On est conduit à admettre que le produit bouillant à 154° sous 12^{m/m} est le diéthyl 3,6 octanediol 3,6.



Nous avons identifié ce corps, bouillant à 154° sous 12^{m/m}, avec le diéthyl 3,6, octanediol 3,6, préparé synthétiquement.

Phényluréthane du produit bouillant à 154 sous 12^{m/m}

On ajoute à 2 gr. 5 de produit cristallisé, quatre fois son poids d'éther absolu et une fois 5 son poids d'isocyanate de phényle. On abandonne les produits en réaction pendant deux mois. On essore la phényluréthane formée et on la lave sur le filtre, avec un peu d'éther de pétrole pour entraîner l'isocyanate de phényle encore existant. On dissout la phényluréthane dans le benzène, d'où elle cristallise.

Les cristaux fondent à 187-188°.

Dosages d'Azote :

I. Substance :	0,1478	V : 8,4 à 14°	Hcor : 743,4
II. » :	0,2366	V : 13,3 à 18°	Hcor : 743,5
III. » :	0,2052	V : 12 à 18°	Hcor : 734,5
Trouvé		Calculé pour C ²⁶ H ³⁶ O ⁴ N ²	
	I II III		
N%	6,6 6,5 6,6	6,4	

Dosages du Carbone et de l'Hydrogène :

I. Substance :	0,1275	CO ² : 0,3298	H ² O : 0,0995
II. Substance :	0,1028	CO ² : 0,2659	H ² O : 0,0807
Trouvé		Calculé pour C ²⁶ H ³⁶ O ⁴ N ²	
	I II		
C%	70,5 70,5	70,9	
H%	8,7 8,7	8,2	

La diphenyluréthane du produit bouillant à 154° sous 12^{m/m} a la même composition que la diphenyluréthane du diéthyl 3,6, octanediol 3,6. Nous l'avons identifié avec la diphenyluréthane du diéthyl 3,6, octanediol 3,6 préparé synthétiquement.

*Préparation synthétique du diéthyl 3,6, octanediol 3,6
à partir du succinate d'éthyle*

Le diéthyl 3,6 a été obtenu par Valeur (*Compte-Rendus de l'Académie*, t. 132, p. 833) en faisant réagir les dérivés organomagnésiens sur le succinate d'éthyle.

Valeur effectue la condensation du dérivé organomagnésien avec le succinate d'éthyle par chauffage au bain marie, pendant 4 à 5 heures. Il saponifie l'excès de succinate d'éthyle qui n'a pas réagi. Nous avons opéré dans des conditions un peu différentes. Nous effectuons à froid la condensation du dérivé organomagnésien avec le succinate d'éthyle et nous séparons le succinate d'éthyle n'ayant pas réagi, du diol, par distillation. Nous préparons le bromure d'éthylmagnésium à partir de 19 gr. de magnésium et de 76 gr. de bromure d'éthyle. Le magnésium est disposé dans 150 gr. d'éther. Nous ajoutons au bromure d'éthylmagnésium, 30 gr. de succinate d'éthyle. Ainsi nous faisons correspondre à 1 molécule de succinate d'éthyle, 4 molécules de bromure d'éthylmagnésium. Nous effectuons la condensation en refroidissant le ballon par de l'eau glacée. Nous ajoutons ensuite de l'eau en agitant vivement le ballon.

La magnésie formée est dissoute dans l'acide acétique, et nous épuisons le diéthyl 3,6, octanediol 3,6 produit à l'éther. La solution éthérée, est lavée avec un peu de bicarbonate de potasse pour enlever l'acide acétique existant ; puis cette solution éthérée est desséchée sur du carbonate de potasse et filtrée. Nous éliminons l'éther par chauffage et nous distillons le résidu. Il passe d'abord du succinate d'éthyle non transformé, puis le diéthyl 3,6 octanediol 3,6 qui bout à 159-160° sous 18^m/m. Le diol distillé se prend immédiatement en masse, il est même nécessaire de chauffer le tube de dégagement de la colonne

pour empêcher qu'il se bouche. Le diol cristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 69° (Valeur indiquée 70°). Le produit provenant de l'action du dérivé organomagnésien sur l'éther acétal succinique et bouillant à 154° sous 12 mm fond aussi à 69°. Le mélange des deux diols fond également au même point. Leur identité est donc ainsi démontrée. Elle l'est, de même, par la comparaison de leurs diphényluréthanes.

Diphényluréthane du diéthyl 3,6 octanediol 3,6

La diphényluréthane du diéthyl 3,6, octanediol 3,6 est préparée exactement de la même manière que celle du produit bouillant à 154° sous 12 mm. On vérifie d'ailleurs, par le point de fusion 188-189°, que les 2 diphényluréthanes sont identiques, ainsi qu'il a été déjà mentionné.

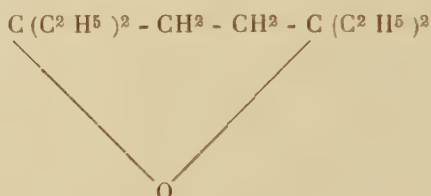
Le diéthyl 3,6. Octanediol 3,6 qui est un des deux produits de l'action du dérivé organomagnésien sur l'éther acétal succinique, pourrait bien provenir, tout simplement, de l'action du dérivé organomagnésien sur un peu de succinate d'éthyle, mélangé à l'éther acétal succinique. Il convient, cependant, de faire remarquer, qu'il existe un dégagement gazeux important, dont la cause nous échappe. L'étude de la question aurait nécessité d'autres recherches, que la guerre nous a empêché de faire.

Oxyde du diéthyl 3,6, Octanediol 3,6

On chauffe 4 gr. 5 de diéthyl 3,6, octanediol 3,6 avec de l'acide sulfurique à 20 °/° et on soumet l'oxyde et l'alcool non saturé qui prennent naissance dans cette réaction à un entraînement par la vapeur d'eau. On épuise le distillat à l'éther. La solution éthérée est séchée sur le car-

bonate de potasse et filtrée. L'éther est éliminé par chauffage. Le résidu distillé, passe en majorité à 95-96° sous 15^{m/m}; mais il existe une petite fraction supérieure qui passe entre 100 et 115° sous 15^{m/m}.

En rectifiant ces deux fractions, on a un produit bouillant à 95-96° sous 14^{m/m} et une fraction bouillant à 108-112° sous 14^{m/m}. Le produit bouillant à 95-95° sous 12^{m/m} est l'oxyde :



<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1053	CO ² : 0 3007	H ² O : 0,1265
	<u>Trouvé</u>	<u>Calculé pour C¹² H²⁴ O</u>	
C %	77,9	78,2	
H %	13,4	13,0	

La fraction bouillant à 108-112° sous 14^{m/m} est un mélange d'oxyde et d'alcool non saturé :

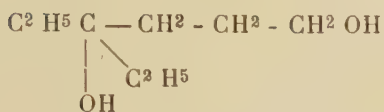


Ces deux substances, ont d'ailleurs la même composition, aussi l'analyse concorde-t-elle avec celle de l'oxyde.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1075	CO ² : 0,3074	H ² O : 0,1290
	<u>Trouvé</u>	<u>Calculé pour C¹² H²⁴ O</u>	
C %	78	78,2	
H %	13,4	13,0	

La composition du produit bouillant à 95-96° sous 12^{m/m} et de la fraction bouillant à 108-112° sous 12^{m/m}, est reconnue, par observation du dégagement gazeux que donne la réaction de ces liquides avec du bromure d'éthyl-magnésium. La description de l'appareil et de la réaction ont été faites, à propos de l'étude de l'oxyde de l'éthyl 3 octanediol 3,6 et de son éther monoacétique.

V. — Ethyl 3, Hexanediol 3,6



Nous avons été amené à préparer ce corps, parce qu'une analyse du produit bouillant à 154° sous 12^m et provenant de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'éther acétal succinique nous avait fait envisager que ce produit pouvait être l'éthyl 3 hexanediol 3,6. Le produit analysé n'était pas pur et cette hypothèse ne s'est pas trouvée confirmée.

L'éthyl 3 hexanediol 3,6 s'obtient par réaction du bromure d'éthylmagnésium sur la butyrolactone.

Préparation de la butyrolactone par réduction de l'anhydride succinique

On obtient l'anhydride succinique, en chauffant au bain de sable, à douce ébullition 150 gr. d'acide succinique et 150 gr. d'anhydride acétique soit 1 molécule + 20 % d'anhydride acétique pour une molécule d'acide succinique. On laisse refroidir la masse ; l'anhydride cristallise en grande partie ; on ajoute de l'éther de pétrole pour compléter la cristallisation. On essore rapidement l'anhydride sur une essoreuse à grande surface.

La réduction de l'anhydride succinique est réalisée, selon le procédé Bouveault et Blanc, en utilisant l'action du sodium sur l'alcool. On dissout 40 gr. d'anhydride succinique dans 400 gr. d'alcool absolu et on verse peu à peu

cette solution sur 55 gr. de sodium. La réaction est très vive et produit une vaporisation d'alcool qui est condensée par un réfrigérant à reflux. La réduction est achevée par un chauffage d'une heure à 110°. Puis la masse refroidie est traitée par une quantité d'acide sulfurique en excès de 20 % par rapport à celle qui correspond au poids de sodium employé.

Après élimination de la majeure partie de l'alcool et de l'eau, la masse est épuisée par l'éther. La solution éthérée est séchée sur du carbonate de potasse, puis filtrée. Par chauffage de cette solution, on obtient un résidu, qui distillé donne 1 gr. 5 de butyrolactone bouillant à 94 sous 20^{mm}.

Le rendement de l'anhydride butyrique en butyrolactone n'est que 4 %.

*Préparation de la butyrolactone par saponification
du γ chlorobutyrate d'éthyle*

Ce procédé donne un meilleur résultat.

Avec 50 gr. de potasse solide à 78 % de potasse, on prépare une solution de potasse à 78 % qu'on dispose dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Par le haut du réfrigérant à reflux, on ajoute 50 gr. de γ chlorobutyrate d'éthyle ; il n'y a pas d'échauffement sensible.

On chauffe ensuite la masse pendant trois heures au bain marie, après addition préalable de 15 gr. d'alcool. Par refroidissement, il se dépose du chlorure de potassium.

On neutralise ensuite la potasse, en versant dans la masse, 60 gr. d'acide sulfurique à 50 %.

On épuise la solution, par de nombreuses extractions à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du carbonate de

potasse ; la solution est filtrée et l'éther est éliminé. Le résidu distillé donne 16 gr. de butyrolactone bouillant à 94° sous 20 ^m/_m. Le rendement en butyrolactone à partir du γ chlorobutyrate d'éthyle est de 57 %.

Action du bromure d'éthylmagnésium sur la butyrolactone

Pour 1 molécule de butyrolactone, on prend 2 atomes 5 de magnésium et 2 molécules 5 de bromure d'éthyle.

11 gr. 8 de magnésium sont placés dans 100 gr. d'éther absolu et on ajoute 50 gr. 6 de bromure d'éthyle, en refroidissant le ballon, où se fait la réaction. On chauffe finalement 20 minutes au bain marie vers 35°-40°.

On refroidit le ballon dans la glace fondante et on ajoute peu à peu au dérivé organomagnésien une solution de 16 gr. de butyrolactone dans 16 gr. d'éther absolu. Chaque goutte fait entendre, en tombant dans le dérivé organomagnésien, un bruit de fer rouge plongé dans l'eau. Après l'addition totale de la solution de butyrolactone, on abandonne la masse en réaction, une demi-heure, à la température ordinaire.

On verse ensuite l'eau en agitant vivement le ballon et en le maintenant dans l'eau glacée.

On dissout la magnésie dans l'acide acétique, et on extrait le diol formé à l'éther. On lave la solution éthérée, avec une solution de carbonate de potasse pour enlever l'acide acétique existant.

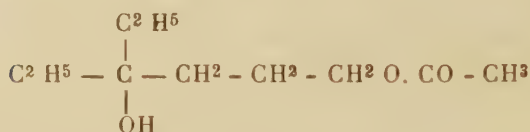
On dessèche la solution éthérée sur le carbonate de potasse, on la filtre on élimine l'éther. Le résidu distillé passe à 144-145° sous 20 ^m/_m. Le rendement en éthyl 3, hexanediol 3,6, par rapport à la butyrolactone est de 78 %.

Nous ne sommes pas parvenu à faire cristalliser l'éthyle 3, hexanediol 3,6, à partir de sa solution dans l'acétate

d'éthyle, ou de sa solution dans le mélange d'éther absolu et d'éther de pétrole.

<i>Analyse :</i>		Substance : 0,2319	CO ² : 0,5582	H ² O : 0,2532
		Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁸ O ²	
C %		65,7		65,8
H %		12,3		12,3

Monoéthanoate 6 de l'éthyl 3, hexanediol 3,6



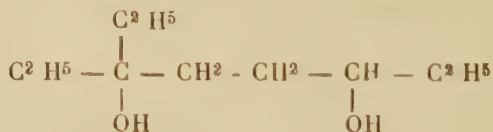
3 gr. de l'éthyl 3, hexanediol 3,6 sont dissous dans 4 gr. 5 d'anhydride acétique. On prend donc, environ, 3 molécules d'anhydride acétique pour une molécule de diol. On chauffe le mélange, pendant deux heures au bain marie, puis on le distille. On obtient ainsi :

3 gr. d'acide acétique et d'anhydride acétique.

3 gr. 8 de monoéthanoate de l'éthyl 3, hexanediol 3,6.

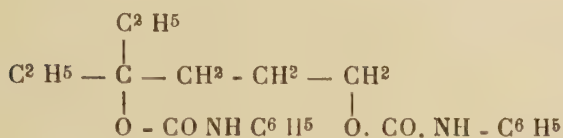
<i>Analyse :</i>		Substance : 0,1837	CO ² : 0,4277	H ² O : 0,1790
		Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ³	
C %		63,5		63,8
H %		10,9		10,6

Comme dans le cas de l'éthyl 3 octanediol 3,6.



on n'a pas pu former le diéthanoate ; les deux radicaux éthyle, doivent constituer un empêchement stérique, à la formation de l'acétate correspondant à la fonction alcool tertiaire,

Diphényluréthane 3,6 de l'éthyl 3 hexanediol 3,6



4 gr. de l'éthyl 3, hexanediol 3,6 sont dissous dans 12 gr. d'éther absolu. On ajoute 4 gr. 8 d'isocyanate de phényle, ce qui revient à prendre deux molécules d'isocyanate de phényle, pour une d'éthyl 3 hexanediol 3,6.

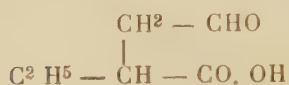
On abandonne la masse en réaction pendant deux mois. On essore la diphényluréthane formée et on la lave sur le filtre, avec un peu d'éther de pétrole, qui entraîne l'isocyanate de phényle restant.

On fait cristalliser la diphényluréthane dans le benzène. On obtient des cristaux fondant à 106° solubles dans l'alcool.

<i>Analyse :</i>	Substance : 0,1780	V : 41,7 à 15°	Hcor : 749
	Trouvé	Calculé pour C ²² H ²⁸ O ⁴ N ²	
N %	<u>7,6</u>	<u>7,3</u>	

CHAPITRE IV

Acide Aldéhyde Ethylsuccinique



Préparation de l'acide aldéhyde éthylsuccinique

La préparation de l'acide aldéhyde éthylsuccinique est identique à celle de l'acide aldéhyde succinique. On hydrolyse 100 gr. de formyléthylsuccinate d'éthyle par 500 gr. d'eau et 30 gr. d'acide oxalique. On poursuit l'hydrolyse, pendant 6 heures en chassant l'alcool de temps en temps. On précipite ensuite l'acide oxalique par 100^{cc} d'une solution renfermant 2 gr. 56 d'acétate de calcium par 10^{cc}. On essore l'oxalate de calcium formé. L'eau du filtrat est ensuite éliminée par chauffage au bain marie dans le vide. Le résidu est distillé. On obtient 3,4 gr. d'acide aldéhyde éthylsuccinique bouillant à 150° sous 20^{mm}.

Le rendement est d'environ 60 % à partir du formyléthylsuccinate d'éthyle ; il est notablement plus élevé que le rendement en acide aldéhyde succinique, à partir du formylsuccinate d'éthyle.

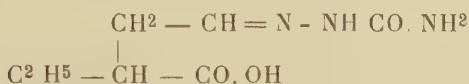
<i>Analyse :</i>	Substance : 0,2412	CO ² : 0,4879	H ² O : 0,1682
	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ O ³	
C %	55,2	55,4	
H %	7,8	7,7	

L'acide aldéhyde éthylsuccinique possède les mêmes caractères généraux acide et aldéhyde que l'acide aldéhyde succinique ; il décompose une solution de bicarbonate de potasse, en donnant un dégagement de gaz carbonique.

L'acide aldéhyde éthylsuccinique, par sa fonction aldéhyde, réagit sur le réactif de Schiff, il réduit le nitrate d'argent ammoniacal en présence d'une goutte de potasse ; il réduit la liqueur de Fehling à chaud.

Dérivés de la fonction aldéhyde

1° Semicarbazone de l'acide aldéhyde éthylsuccinique

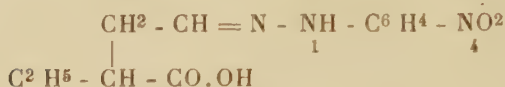


On dissout 3 gr. de chlorhydrate de semicarbazide dans 9 gr. d'une solution d'acétate de soude 4 N.

On ajoute à cette solution 3 gr. d'acide aldéhyde éthylsuccinique. La formation de la semicarbazone de l'acide aldéhyde éthylsuccinique est plus lente que celle de l'acide aldéhyde succinique ; cette formation nécessite plusieurs heures. On essore la semicarbazone et on la fait cristalliser dans l'alcool un peu étendu. Les cristaux obtenus fondent à 156°.

Dosage d'azote : Substance : 0,0617		V : 11,9 à 11°	Hcor : 740,9
	Trouvé	Calculé pour C ₇ H ₁₃ O ₃ N ₃	
N %	22,7	22,6	

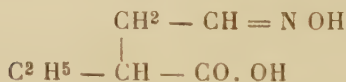
2° *Paranitrophénylhydrazone de l'acide aldéhyde éthylsuccinique*



On dissout 4 gr. 5 de paranitrophénylhydrazine dans 25 gr. d'acide acétique. On ajoute 3 gr. 5 d'acide aldéhyde éthylsuccinique à la solution acétique refroidie de paranitrophénylhydrazine. La paranitrophénylhydrazone formée se précipite peu à peu. On l'essore et on la fait cristalliser dans l'acide acétique. Les cristaux fondent à 164°.

Dosage d'azote :	Substance : 0,0938	V : 13 ^{cc} à 14°	Hcor : 742,6
	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ¹⁵ O ⁴ N ³	
N %	16,1	15,9	

3° *Oxime de l'acide aldéhyde éthylsuccinique*



On dissout séparément 5 gr. de carbonate de potasse et 5 gr. 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine dans le minimum d'eau.

On mélange les deux solutions et on ajoute au mélange 7 gr. 5 d'acide aldéhyde éthylsuccinique. D'après les quantités indiquées, l'hydroxylamine se trouve en excès de 25 % par rapport à l'acide aldéhyde éthylsuccinique. On ajoute un peu d'alcool pour rendre le milieu homogène ; puis on abandonne la masse réagissante à l'air. On sature la solution de sulfate d'ammonium et on l'épuise par un grand nombre d'extractions à l'éther. La solution étherée est séchée sur du carbonate de potasse, puis elle est filtrée. L'éther est éliminé dans le vide. Le résidu

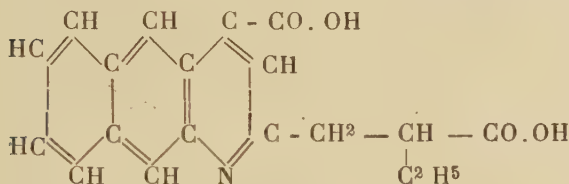
cristallise lentement. On fait cristalliser l'oxime de l'acide aldéhyde éthylsuccinique dans le benzène.

On filtre la solution benzénique à chaud et on l'additionne d'un peu d'éther de pétrole, jusqu'à la production d'un trouble. On obtient des cristaux fondant à 70°.

Dosage d'azote : Substance : 0,0775 V : 6^{cc},5 à 12° Hcor : 745,4

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹¹ NO ³
N %	9,8	9,6

Acide naphtocinchoninyl α éthylpropionique



On fait réagir une molécule d'acide aldéhyde éthylsuccinique sur une molécule d'acide pyruvique et une molécule de β naphtylamine. En conséquence, on dissout 6 gr. de β naphtylamine dans 50 gr. d'alcool absolu. On ajoute successivement 3 gr. 6 d'acide pyruvique et 5 gr. 4 d'acide aldéhyde éthylsuccinique. On chauffe le mélange, au bain marie, durant deux heures. Le ballon, où se produit la réaction est surmonté d'un réfrigérant à reflux. L'acide naphtocinchoninyl α éthylpropionique formé se précipite. Après refroidissement, on l'essore et on le fait cristalliser dans un mélange constitué d'une partie d'acide formique et de deux parties d'eau.

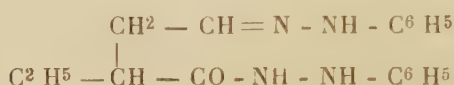
Les cristaux obtenus très fins sont jaunes ; ils ne fondent pas à 260°.

Dosage d'azote : Substance : 0,2015 V : 8,0 à 16° Hcor : 743,6

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ O ⁴ H ¹⁷ N
N %	4,6	4,3

**Dérivés des deux fonctions aldéhyde et acide de
l'acide aldéhyde éthylsuccinique**

*Phénylhydrazide-phénylhydrazone de l'acide aldéhyde
éthylsuccinique*



A 5 gr. 5 d'acide aldéhyde éthylsuccinique, on ajoute 10 gr. de phénylhydrazine. Il se produit un fort échauffement. On chauffe quelques minutes la masse au bain marie. Par refroidissement la phénylhydrazide-phénylhydrazone se prend en masse. On la fait cristalliser deux fois de suite dans l'alcool et on obtient des cristaux blancs fondant à 175°.

Dosage d'azote : Substance : 0 0748		V : 11 ^{cc} ,6 à 13	Hcor : 743,4
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ²² ON ⁴	
N %	18,1	18,0	

Non polymérisation de l'acide aldéhyde éthylsuccinique

De l'acide aldéhyde éthylsuccinique distillé, abandonné pendant un mois, n'a montré aucune tendance à la polymérisation. L'addition d'une goutte d'acide sulfurique à quelques centimètres cubes d'acide éthylsuccinique n'a pas provoqué non plus, la polymérisation, contrairement à ce que nous avons constaté pour l'acide aldéhyde succinique.

Ethérification de l'acide aldéhyde éthylsuccinique

On prépare 40 gr. d'alcool absolu contenant 5 % d'acide chlorhydrique, comme il a été indiqué au sujet de l'éthérification de l'acide aldéhyde succinique. On ajoute aux 40 gr. d'alcool à 5 % d'acide chlorhydrique, 40 gr. d'acide aldéhyde éthylsuccinique et on abandonne la solution alcoolique pendant 48 heures à la température ordinaire. On prend ainsi pour une molécule d'acide aldéhyde éthylsuccinique, près de trois molécules d'alcool.

On verse le produit de la réaction sur 70 gr. de glace et on épuise la solution aqueuse, saturée de sulfate d'ammonium, par l'éther. La solution éthérée est lavée par un peu de solution de bicarbonate de potasse pour éliminer l'acide entraîné : puis la solution éthérée est lavée avec un peu d'eau, desséchée sur du sulfate de soude anhydre et filtrée. L'éther est éliminé par chauffage et le résidu est soumis à la distillation.

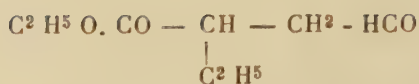
Après 5 fractionnements on obtient :

12 gr. d'un produit bouillant 103-104° sous 20^{m/m} et
23 gr. d'un produit bouillant à 114-115° sous 20^{m/m}.

Analyse du produit bouillant à 103-104° sous 20^{m/m}

I.	Substance : 0,1730	CO ² : 0,3852	H ² O : 0,1368
II.	Substance : 0,1889	CO ² : 0,4180	H ² O : 0,1510
	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O ³	
	I	II	
C %	60,7	60,4	60,7
H %	8,8	8,9	8,8

Le produit bouillant à 103-104° sous 20^{m/m} est l'aldéhyde éther succinique.



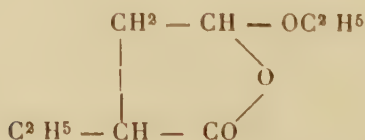
On le caractérise par ses propriétés générales, il réagit sur le réactif de Schiff ; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling. Il donne avec le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude, une semicarbazone.

Analyse du produit bouillant à 114-115° sous 20^{m/m}

I.	Substance :	0,1594	CO ² :	0,3537	H ² O :	0,1270
II.	»	0,1817	CO ² :	0,4052	H ² O :	0,1438
III.	»	0,1648	CO ² :	0,3650	H ² O :	0,1362
Trouvé			Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O ³			
	I	II	III			
C %	60,5	60,8	60,4	60,7		
H %	8,9	8,9	9,2	8,8		

<i>Dosage de l'éthoxy :</i>	Substance :	0,1487	Ag I =	0,2345
		Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O ³	
(OC ² H ⁵) %		30,2	28,5	

Le produit bouillant à 114-115° sous 20^{m/m} est l'éthoxy-éthylbutyrolactone



qui est isomère de l'aldéhyde éther éthylsuccinique.

Les résultats analytiques concordent avec cette conclusion. Il en est de même des propriétés générales du corps. Celui-ci ne manifeste aucune réaction aldéhydique, vis-à-

vis du réactif de Schiff et le chlorhydrate de semicarbazide.

L'éthérification de l'acide aldéhyde succinique a donné de l'aldéhyde éther succinique et de l'éther acétal succinique.

L'éthérification de l'acide aldéhyde éthylsuccinique, dans les mêmes conditions, a donné de l'aldéhyde éther succinique et de l'éthoxyéthylbutyrolactone.

Ainsi l'introduction du radical éthyl, dans l'acide aldéhyde éthylsuccinique, a eu ce double effet : 1° d'empêcher la polymérisation de l'acide aldéhyde éthylsuccinique ; 2° de provoquer par l'éthérification la formation de l'éthoxylactone au lieu de celle de l'éther acétal succinique.

CONCLUSIONS

BUT

Le but que nous avons poursuivi dans le travail qui vient d'être exposé, était la préparation et l'étude des acides aldéhydes de la série succinique. Aux méthodes particulières employées jusqu'alors, pour obtenir l'acide aldéhyde succinique, nous avons substitué une méthode générale basée sur l'hydrolyse oxalique des formylsuccinates d'éthyle correspondants.

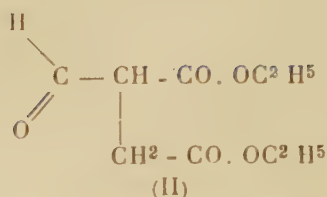
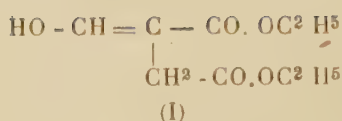
PREMIÈRE PARTIE

Dans la première partie de l'exposé, nous avons fait l'étude du formylsuccinate d'éthyle et du formyléthysuccinate d'éthyle qui nous servent de matières premières.

1° Formylsuccinate d'éthyle

Equilibre des 2 formes

Le formylsuccinate d'éthyle peut exister sous la forme énolique (I) ou sous la forme aldéhydique (II).

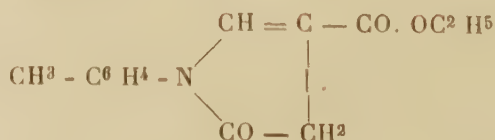


En employant la méthode au brome de Kurt H. Meyer, nous avons étudié l'équilibre à la température ordinaire des deux formes du formylsuccinate d'éthyle récemment distillé et dissous dans l'alcool, à raison de 4,6 %. L'établissement de l'équilibre, qui correspond à 12 % de forme énolique est très lent et peut être suivi avec exactitude.

Le formylsuccinate d'éthyle distille dans une vingtaine de degrés et nous avons observé, que ce sont les fractions dont la température d'ébullition est la plus élevée qui ont la plus forte teneur en énol. D'ailleurs, cette différence de composition entre les diverses fractions de distillation s'atténue rapidement avec le temps, comme nous l'avons constaté par des séries de déterminations.

Action des amines à noyau cyclique

L'action de l'aniline et de la paratoluidine sur le formylsuccinate d'éthyle a donné l'anilino-itaconate d'éthyle et le toluidino-itaconate d'éthyle. Par saponification ménagée de ces corps, nous avons obtenu les dérivés des pyrrolinones correspondantes. Le toluidino-itaconate d'éthyle a donné par exemple le paracrésyl 1, pyrrolinone 5, carbonate d'éthyle 3.



Nous avons vérifié que la cyclisation se faisait bien, avec formation d'un noyau pyrrolique et non quinoléïque.

Le benzylamino-itaconate d'éthyle conduit, en effet, par saponification, à un composé cyclique, qui ne peut être que le benzylamino 1, pyrrolinone 5, carbonate d'éthyle, 3. D'ailleurs le paracrésyl 1, pyrrolinone 5, carbonate d'éthyle 3 soumis à une forte saponification donne du formiate de soude, de la paratoluidine et du succinate d'éthyle. Une pareille décomposition ne pourrait s'expliquer avec la formule quinoléïque.

Action de l'hydroxylamine

L'action de l'hydroxylamine sur le formylsuccinate d'éthyle a donné l'oxime correspondante. Nous avons observé que, par distillation, cette oxime se déshydrate, en même temps que se produit la saponification de la fonction éther en position β par rapport à la fonction oxime. Cette saponification provoque d'ailleurs un dégagement de gaz carbonique et le résultat de la distillation est le β cyanopropionate d'éthyle. Un peu d'oxime résiste à la déshydratation et nous isolons également l'oxime de l'acide aldéhyde succinique dans les produits de la distillation.

2° Ethylsuccinate d'éthyle

Préparation

Pour obtenir le formyléthylsuccinate d'éthyle, nous avons préparé, tout d'abord, l'éthylsuccinate d'éthyle. Dans ce but, nous avons condensé le malonate d'éthyle sodé

avec l' α bromobutyrate d'éthyle. Le triéther sel éthylique de l'acide carboxy-éthylsuccinique résultant, est ensuite saponifié et l'acide carboxy-éthylsuccinique est transformé par chauffage à 150° en acide éthylsuccinique.

* *Dérivés*

Nous avons préparé quelques dérivés nouveaux de l'acide éthylsuccinique : la monoanilide, l'anile, la dianilide et le chlorure d'éthylsuccinyle.

3° *Formyléthylsuccinate d'éthyle*

Nous avons obtenu, le formyléthylsuccinate d'éthyle, à partir de l'éthylsuccinate d'éthyle.

Equilibre des deux formes

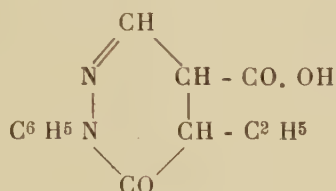
Nous avons étudié l'équilibre à la température ordinaire des deux formes énolique et aldéhydique, pour le formyléthylsuccinate d'éthyle, récemment distillé et dissous dans l'alcool à raison de 5, 2 %. L'équilibre est très lent à s'établir et peut être suivi avec exactitude ; il correspond à une teneur en énol de 17 %.

Dérivés aldéhydiques et Enoliques

Nous avons préparé, comme dérivés de la forme aldéhydique la semicarbazone et la paranitrophénylhydrazone et comme dérivés de la forme énolique la phényluréthane et le dérivé benzoylé du formyléthylsuccinate d'éthyle.

Action de la Phénylhydrazine

La phénylhydrazine réagit sur la fonction aldéhyde et sur la fonction éther sel en γ par rapport à la fonction aldéhyde, pour donner le phényl 1, éthyl 5, pyridazinone 6, carbonate d'éthyle 4. Par saponification de cette pyridazinone éther, nous avons obtenu l'acide phényl 1, éthyl 5, pyridazinone 6, carbonique 4.

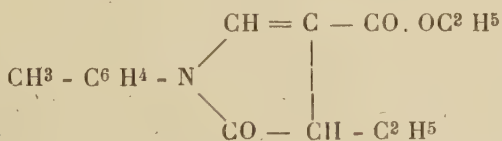


Action de l'aniline et de la paratoluidine

L'aniline et la paratoluidine ont donné avec le formyl-éthylsuccinate d'éthyle l'anilino-éthylitaconate d'éthyle et le toluidino-éthylitaconate d'éthyle.

Par saponification, ces corps se sont transformés respectivement en : Acide phényl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonique 3 et en acide paracrésyl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonique 3.

Par étherification de ces acides, au moyen d'alcool éthylique, nous avons obtenu le phényl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonate d'éthyle 3 et le paracrésyl 1, éthyl 4, pyrrolinone 5, carbonate d'éthyle 3. Ce dernier corps, par exemple, est représenté par la formule :



L'action du formyléthylsuccinate d'éthyle sur l'aniline et la paratoluidine est la même que celle du formylsuccinate d'éthyle sur ces mêmes bases.

DEUXIÈME PARTIE

Dans la deuxième partie de l'exposé, nous avons indiqué les conditions de préparation de l'acide aldéhyde succinique à partir du formylsuccinate d'éthyle et de l'acide aldéhyde éthylsuccinique à partir du formyléthylsuccinate d'éthyle.

1° Acide aldéhyde succinique

Préparation

L'étude de l'hydrolyse du formylsuccinate d'éthyle, par une solution aqueuse étendue d'acide oxalique, a été suivie, en se basant sur le dégagement de gaz carbonique obtenu. Nous avons observé, qu'il y avait intérêt à enlever l'alcool, au fur et à mesure de sa production ; cette élimination amène un accroissement de la vitesse d'hydrolyse.

Dérivés de l'acide aldéhyde succinique

Nous avons préparé comme dérivés nouveaux de la fonction aldéhyde : l'oxime et l'acide naphthocinchoninyl propionique.

Nous avons isolé, comme dérivé de la fonction acide, le sel de calcium de l'acide aldéhyde succinique.

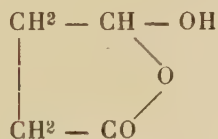
Polymérisation de l'acide aldéhyde succinique

L'acide aldéhyde succinique se solidifie et nous avons prouvé, en opposition avec la conclusion de Von Ungern Sternberg, que le produit solide était un polymère et contrairement à l'affirmation d'Harries, que ce polymère était un trimère et non un dimère. Le trimère, ne jouit d'ailleurs de propriétés aldéhydiques, qu'autant qu'on le dépolymérise.

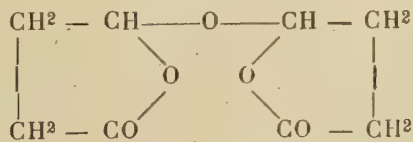
Par chauffage, l'acide aldéhyde succinique solide se dépolymérise en donnant l'acide aldéhyde succinique liquide et un produit de condensation cristallisé, qui est l'oxyde symétrique de l'oxybutyrolactone.

Dérivés de l'oxybutyrolactone, forme tautomère de l'acide aldéhyde succinique

L'acide aldéhyde succinique, peut exister, en effet sous la forme tautomère correspondant à l'oxybutyrolactone.



Le produit de condensation : oxyde symétrique de



l'oxybutyrolactone est un dérivé de la forme oxylactonique de l'acide aldéhyde succinique,

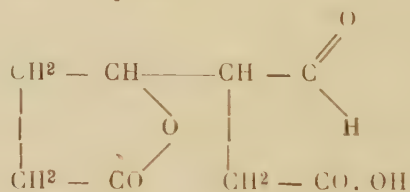
Chlorobutyrolactone et chlorure de succinyle

L'action de 2 molécules de pentachlorure de phosphore, sur 1 molécule d'acide aldéhyde succinique, qui engendre le chlorure de succinyle : nous a conduit à admettre, comme produit intermédiaire, un autre dérivé de la forme oxylactonique : la chlorobutyrolactone.

L'action du chlorure du thionyle sur l'acide aldéhyde succinique donne également la chlorobutyrolactone

Acide aldéhyde butyrolactone succinique

L'action de la soude sur l'oxyde de l'oxybutyrolactone amène la formation du sel de soude de l'acide aldéhyde butyrolactone succinique :



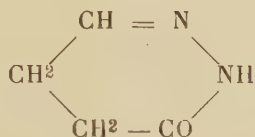
Nous avons caractérisé ce corps par sa semicarbazone ; nous avons obtenu ce même dérivé, par action de la soude ou des carbonates alcalins sur l'acide aldéhyde succinique.

2° Éthérification de l'acide aldéhyde succinique

Nous avons obtenu par éthérification de l'acide aldéhyde succinique : l'aldéhyde éther succinique et l'éther acétal succinique. Le trimère ne donne que de l'aldéhyde éther succinique.

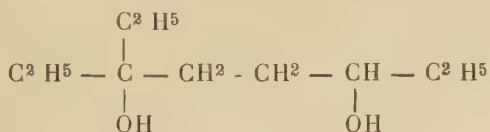
Dérivés de l'aldéhyde éther succinique

Nous avons préparé quelques dérivés aldéhydiques de l'aldéhyde éther succinique : la semicarbazone, la parani-trophénylhydrazone, l'oxime, le naphtocinchoninyl-propionate d'éthyle. Nous avons également formé par réaction de l'hydrazine, un dérivé des 2 fonctions : la pyri-dazinone :



Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'aldéhyde éther succinique

L'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'aldéhyde éther succinique a donné l'éthyl 3, octanediol 3,6.

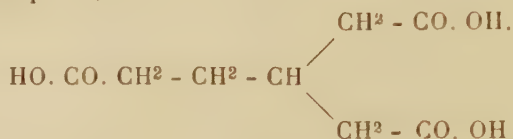


Nous avons préparé, à partir de ce diol, l'oxyde cyclique, la diphenyluréthane et le monoéthanoate correspondants.

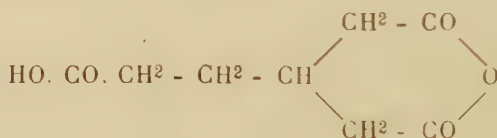
La fonction alcool tertiaire résiste à la déshydratation, par l'isocyanate de phényle et ne se laisse pas étherifier par l'anhydride acétique. Les deux radicaux éthylés doivent constituer un empêchement stérique à l'éthérification.

*Action du malonate d'éthyle sur l'aldéhyde
éther succinique*

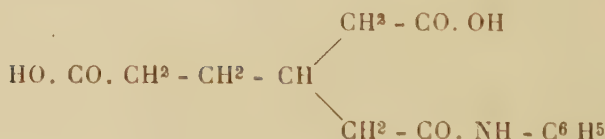
Nous avons obtenu par condensation du malonate d'éthyle avec l'aldéhyde éther succinique, l'éthyloïque 3₂, éthane dioïque 1,6.



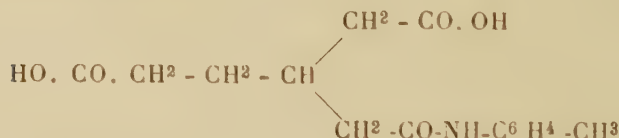
Nous avons préparé à partir de ce triacide, l'anhydride :



L'anilide :



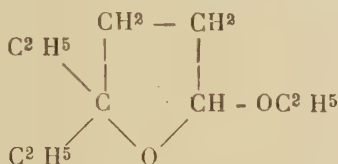
La paratoluidide :



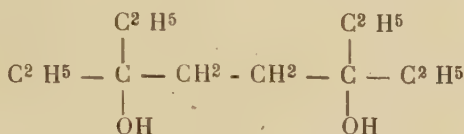
*Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'éther
acétal succinique*

L'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'éther acétal succinique a donné, par suite d'une cyclisation aux

dépens de la fonction acétal, l'éther oxyde éthylique, de l'oxy 5, diéthyl 2, tétrahydrofurfurane :



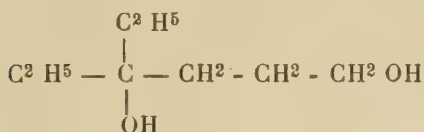
On a également obtenu, indépendamment de l'éther oxyde éthylique de l'oxy 5, diéthyl 2, tétrahydrofurfurane, le diéthyl 3,6, octanediol 3,6



probablement à l'action du bromure d'éthylmagnésium sur un peu de succinate d'éthyle.

On a observé, dans la condensation du bromure d'éthylmagnésium avec l'éther acétal succinique, un dégagement important d'éthane.

Ethyl 3, hexanediol 3,6



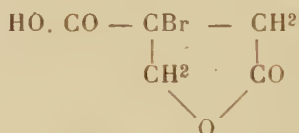
Au cours des recherches relatives aux produits d'action du bromure d'éthyl magnésium sur l'éther acétal succinique ; nous avons été conduit à préparer l'éthyl 3, hexanediol 3,6, par réaction du bromure d'éthyl magnésium sur la butyrolactone.

Nous avons obtenu, à partir de ce diol, le monoéthanoate et la diphényluréthane.

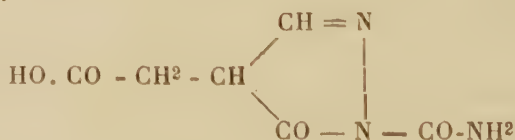
3° Relations entre les acides itaconique, aconique et l'acide aldéhyde succinique

L'acide aldéhyde succinique, présente des relations étroites avec les acides aconique et itaconique.

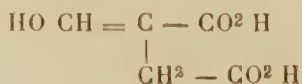
L'hydrolyse de l'acide aconique, donne en effet, l'acide aldéhyde succinique et l'acide aconique se prépare à partir de l'acide itaconique. Dans l'étude de ces relations, nous avons été conduit à reproduire un travail de Swarts sur l'acide bromoitaconique et nous avons conclu de nos recherches que cet acide était, en réalité, l'acide bromohydraconique.



Nous avons également répété les essais de Frankenstein, sur l'acide oxytaconique et nous avons trouvé que cet acide n'existait pas, mais était un mélange d'acide succinique et d'acide aldéhyde succinique. Nous sommes pourtant parvenu, dans d'autres conditions, à obtenir un dérivé cyclique de la semicarbazone de l'acide formylsuccinique, à savoir l'acide N, carbamyl 1. pyrazolone 5, acétique 4.



L'acide formylsuccinique constitue la forme tautomère de l'acide oxytaconique. La formule de ce dernier est :

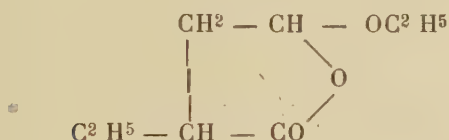


4° Acide aldéhyde éthylsuccinique

Nous avons préparé l'acide aldéhyde succinique par hydrolyse du formyléthylsuccinate d'éthyle, au moyen d'une solution aqueuse étendue d'acide oxalique.

Nous avons obtenu quelques dérivés aldéhydiques de cet acide : La semicarbazone, la paranitrophénylhydrazone l'oxime, l'acide naphtocinchoninyl-éthylpropionique.

L'acide aldéhyde éthylsuccinique ne se polymérise pas. L'éthérification de l'acide aldéhyde éthylsuccinique par l'alcool donne l'aldéhyde éther éthylsuccinique et l'éther oxyde éthylique de l'oxy éthylbutyrolactone :



L'introduction du radical éthyle dans la molécule de l'acide aldéhyde succinique, a donc pour conséquences d'empêcher la polymérisation et de favoriser la production de l'éther oxyde dérivé de la forme oxylactonique.

RÉSUMÉ

Les acides aldéhydes de la série succinique, s'obtiennent facilement par hydrolyse oxalique des formylsuccinates d'éthyle correspondants. Ce sont des corps extrêmement actifs, à cause des deux fonctions qu'ils renferment ; de la fonction aldéhyde principalement. Les deux

fonctions occupant les positions 1,4, les produits de condensation donnent souvent naissance par chauffage, ou par saponification à des composés cycliques.

Les acides aldéhydes de la série succinique, réagissent généralement comme tels ; mais ils peuvent donner aussi, dans certains cas, des dérivés de la forme tautomère oxy-lactonique et nous avons isolé plusieurs dérivés de cette forme.



ERRATA

Page	Ligne	lire :	au lieu de :
12	22	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}^3 \\ \quad \\ \text{HO} - \text{C} - \text{CH} - \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{CO} \quad \text{CH}^3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}^3 \\ \quad \\ \text{HO} - \text{C} - \text{CH} - \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{CO} \quad \text{CH}^3 \end{array} $
28	23	<i>lire :</i> $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6 \text{H}_5$ $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} - \text{CO} \cdot \text{OC}^2 \text{H}_5 \\ \\ \text{CH}^2 - \text{CO} \cdot \text{OC}^2 \text{H}_5 \end{array}$	<i>au lieu de :</i> $\text{CH} - \text{CO} \cdot \text{C}^6 \text{H}_5$ $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} - \text{CO} \cdot \text{OC}^2 \text{H}_5 \\ \\ \text{CH}^2 - \text{CO} \cdot \text{OC}^2 \text{H}_5 \end{array}$
29	26	<i>lire :</i> $\text{C}^{16} \text{H}^{18} \text{O}^6$	<i>au lieu de :</i> $\text{C}^{15} \text{H}^{18} \text{O}^6$
37	6	<i>lire :</i> $\text{HON} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CO} \cdot \text{OC}^2 \text{H}_5$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}^2 - \text{CO} \cdot \text{OC}^2 \text{H}_5 \end{array}$	<i>au lieu de :</i> $\text{HON} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CO} \cdot \text{OC}^2 \text{H}_5$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}^2 - \text{CO} \cdot \text{OC}^2 \text{H}_5 \end{array}$
37	8	<i>lire :</i> Distillation de l'oxime du formylsuccinate, <i>au lieu de :</i> Distillation du formylsuccinate.	
38	5	<i>lire :</i> β Cyanopropionate, <i>au lieu de :</i> β Cyanopropiate.	
38	13	<i>lire :</i> β Cyanopropionate, <i>au lieu de :</i> β Cyanopropiate.	
65	9	<i>lire :</i> à partir du formylsuccinate, <i>au lieu de :</i> à partir du formyléthylsuccinate.	
68	7	<i>lire :</i> $\begin{array}{c} \text{CO}^2 \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{CH}^2 \\ \parallel \quad \\ \text{HC} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	<i>au lieu de :</i> $\begin{array}{c} \text{CO}^2 \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{CH}^2 \\ \parallel \quad \\ \text{C} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
70	20	<i>lire :</i> La cryoscopie appliquée à l'acide aldéhyde, <i>au lieu de :</i> La crycovie appliquée à l'acide aldéhude.	

Page	Ligne	
76	24	<i>lire</i> : Berichte, <i>au lieu de</i> : Beritche.
88	13	<i>lire</i> : des résultats obtenus dans, <i>au lieu de</i> : des résultats dans.
89	11	<i>lire</i> : $C^4 H^6 O^3$ <i>au lieu de</i> : $C^4 O^6 O^3$
98	2	<i>lire</i> : acide aldéhyde succinique, <i>au lieu de</i> : acide succinique.
101	18	<i>lire</i> : $\begin{array}{c} CH^2 - CH - OH \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ CH^2 - CO \end{array}$ <i>au lieu de</i> : $\begin{array}{c} CH^2 - C - OH \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ CH^2 - CO \end{array}$
128	12	<i>lire</i> : 66,7 <i>au lieu de</i> 76,7.
132	6	<i>lire</i> : molécules de malonate d'éthyle avec une molécule d'éther aldéhyde, <i>au lieu de</i> : molécules d'éther aldéhyde.
146	3	<i>lire</i> : le diéthyl 3,6. octanediol 3,6, <i>au lieu de</i> : diéthyl 3,6.
148	15	<i>lire</i> : $C (C^2 H^5)^2 = CH - CH^2 - C (C^2 H^5)^2 OH$, <i>au lieu de</i> : $C (C^2 H^5) = CH - CH^2 - (C^2 H^5)^2 COH$
150	14	<i>lire</i> : succinique, <i>au lieu de</i> : butyrique.
150	20	<i>lire</i> : solution de potasse à 50 %, <i>au lieu de</i> : potasse à 78 %.
159	28	<i>lire</i> : éther éthylsuccinique, <i>au lieu de</i> : éther succinique.
161	8	<i>lire</i> : éther éthylsuccinique, <i>au lieu de</i> : éther succinique.
173	8	<i>lire</i> : dû probablement, <i>au lieu de</i> : probablement.
175	2	<i>lire</i> : aldéhyde éthylsuccinique, <i>au lieu de</i> : aldéhyde succinique.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

RELATIONS **entre la Composition Chimique** **et le Spectre d'absorption** **des corps**

Vu et approuvé :

Paris, le 23 février 1921

Le Doyen de la Faculté des Sciences

MOLLIARD.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

P. APPELL.

